



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 017 T2** 2005.07.07

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 994 088 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 017.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 660 161.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **18.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 2/08**

C07C 9/21, C07C 11/02, C10L 1/06

(30) Unionspriorität:

| | | |
|---------------|-------------------|-----------|
| 982250 | 16.10.1998 | FI |
| 343559 | 30.06.1999 | US |

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Fortum Oil and Gas Oy, Espoo, FI

(72) Erfinder:

Aittamaa, Juhani, 00920 Helsinki, FI; Jakkula, Juha, 04200 Kerava, FI; Lindqvist, Petri, 06100 Porvoo, FI; Koskinen, Matti, 00800 Helsinki, FI; Linnekoski, Juha, 05460 Hyvinkää, FI; Krause, Outi, 02750 Espoo, FI; Sourander, Mauri, 00980 Helsinki, FI; Ignatius, Jyrki, 06450 Porvoo, FI; Pyhälähti, Antti, 00180 Helsinki, FI

(74) Vertreter:

Mitscherlich & Partner, Patent- und Rechtsanwälte, 80331 München

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Treibmittelbestandteils**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Dimerisieren von Olefinen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Dimerisieren von C₄- und C₅-Olefinen.

Beschreibung verwandten Stands der Technik

[0002] Die Oktanzahl von Automobilkraftstoffen wird durch Hinzufügen von Komponenten mit einer hohen Oktanzahl, wie etwa Methyl-tert-butylether, MTBE, gesteigert. Alternativ können C₄-Alkylate oder -Isomere verwendet werden. Das Alkylat wird typischerweise durch Alkylieren von Isobutan und Isobuten hergestellt, wodurch Trimethylpentane und Dimethylhexane erhalten werden. Durch Dimerisieren von Isobuten zu Isoocten und weiterem Hydrogenieren zu Isooctan ist die Herstellung einer Verbindung möglich, die gleich oder besser als Alkylat ist.

[0003] Bislang ist die C₅-Fraktion zum Herstellen von Ethern, wie etwa tert-Amylmethylether, TAME, oder tert-Amylethylether, TAEE, verwendet worden. Beide Ether sind zusammen mit oder anstelle von MTBE verwendet worden, um die Oktanzahl von Automobilkraftstoffen zu steigern.

[0004] Die Oktanzahlen (Forschungs-Oktanzahl, RON oder Motor-Oktanzahl, MON) von Isooctan sind definitionsgemäß 100.

[0005] Das vorliegende Verfahren kann auch verwendet werden, um lineare Butene oder eine Mischung von Isobuten und linearen Butenen zu dimerisieren. Die Oktanzahlen der gebildeten Produkte sind nicht so hoch wie die Oktanzahlen von Isooctan, jedoch können auch diese Reaktionsprodukte als Kraftstoffkomponenten verwendet werden.

[0006] Im Stand der Technik ist ein Verfahren bekannt, bei dem MTBE und Isoocten gleichzeitig hergestellt werden (EP-A-0 745 576). Gemäß der Veröffentlichung hat das molare Verhältnis von Alkohol und Isoolefin unter dem stöchiometrischen Verhältnis oder im Bereich von 0,2 bis 0,7 zu sein. Falls das Verhältnis größer als 0,7 ist, werden nur weniger als 10 Gew.-% an Dimer gebildet. Das bevorzugte untere Limit hängt von der Zusammensetzung der Zufuhr und vom verwendeten Alkohol (Methanol oder Ethanol) ab. Es wird in der Veröffentlichung ausgesagt, dass die Selektivität der Dimere steigt, wenn das molare Verhältnis steigt, aber dass der Prozentsatz der Dimere im Produkt sinkt. Anders ausgedrückt, kann die Ausbeute an Dimeren nicht gesteigert werden, weil die Menge an MTBE steigen würde. Außerdem wird in der Veröffentlichung die Verwendung anderer Sauerstoff-enthaltender Komponenten zum Inhibieren von Nebenreaktionen nicht erwähnt.

[0007] Ein anderes Verfahren zum Herstellen sowohl von C₄-Oligomeren als auch Alkyl-t-butylether ist aus der EP-0 048 893 bekannt. Bei dieser Veröffentlichung wird ein hohes Ausgangsverhältnis von Alkohol und Isobuten verwendet. In der Veröffentlichung wird Bezug genommen auf die Möglichkeit des Umwälzens des Produkts, um längere Oligomere zu erzeugen.

[0008] Die EP-Publikation 0 082 316 offenbart ein MTBE-Verfahren, welches eine Destillationssäule (Destillierkolonne) mit einem Nebenreaktor umfasst. Der Strom vom Nebenreaktor kann entweder Vor-Reaktoren oder zurück zur Destillationssäule geführt werden. Auch in diesem Fall ist das Verhältnis von Methanol und Isobuten fast stöchiometrisch und der Zweck des Nebenreaktors besteht darin, die Umwandlung in MTBE zu steigern.

[0009] Es ist im Stand der Technik bekannt, dass Sauerstoffenthaltende Moleküle, wie etwa Methanol, MTBE, tert-Butylalkohol (TBA) und Wasser, die Dimerselektivität steigern und damit die Selektivität der Trimerisierungs- und Tetramerisierungsreaktionen senken, wenn Olefine in Anwesenheit eines Ionenaustauscherharz-katalysators dimerisiert werden. In diesem Zusammenhang beziehen wir uns auf das, was in den US-Patenten 4,375,576 und 4,100,220 ausgesagt wird.

[0010] Die britische Anmeldung 2 325 237 offenbart ein Verfahren zum selektiven Dimerisieren von Isobuten, bei dem primärer Alkohol und Alkylether dem Verfahren gemeinsam mit Isobuten enthaltender Kohlenwasserstoffzufuhr zugeführt werden. Das molare Verhältnis von Alkohol zu Isobuten in den Ausgangsstoffen ist kleiner als 0,2. Das molare Verhältnis von Alkohol und Alkylether zusammen zu Isobuten ist in der Zufuhr größer als 0,1. Es wird jedoch in der Veröffentlichung ausgesagt, dass der beste Bereich des letzteren molaren Verhält-

nisses tatsächlich von zwischen 0,2 und 0,6 bis zu zwischen 0,3 und 0,6 und zwischen 0,5 und 0,7 variiert, abhängig von der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffzufuhr. Daher wird das molare Verhältnis in der Zufuhr relativ klein gehalten.

[0011] Im Stand der Technik ist ein solches Verfahren bekannt, das eine freie Auswahl der Produktzusammensetzung der dimerisierenden Einheit gestatten würde und die Herstellung entweder reinen Dimers oder eine Mischung von Dimer und Ether in derselben Einheit ermöglichen würde.

Zusammenfassung der Erfindung

[0012] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, die Probleme des Stands der Technik zu eliminieren und ein neues Verfahren zum Dimerisieren von olefinen Einsatzmaterialien bereitzustellen.

[0013] Die Erfindung basiert auf der Idee, dass die C_4 - und C_5 -Olefine in Anwesenheit von Alkohol oder einem anderen Sauerstoffanreicherer (Oxygenat) in einer Reaktionsabfolge dimerisiert werden, die zumindest eine Destillationszone und zumindest eine Reaktionszone umfasst. Die Reaktion wird unter Bedingungen ausgeführt, bei denen zumindest ein Teil der Olefine dimerisiert. Die Destillationszone wird nach der Reaktionszone angeordnet und ein Sauerstoffanreicherer, wie beispielsweise Alkohol, Wasser oder das/die Erzeugnisse) der Reaktion(en) zwischen Alkohol und Wasser und dem/den Olefin(en), die in der Zufuhr vorhanden sind, oder einer Mischung irgendwelcher derselben wird von der Destillationszone zurück zur Dimerisierung zirkuliert. Der Zirkulationsfluss wird oder die Zirkulationsflüsse werden von der Seite zumindest einer Destillationssäule abgezogen. Das molare Verhältnis von Alkohol oder anderen Sauerstoffanreicherern und Isobuten wird während der Reaktion darauf eingestellt, klein zu sein, wodurch die Dimerisationsrate hoch gehalten wird.

[0014] Genauer gesagt, ist die Erfindung durch das gekennzeichnet, was im kennzeichnenden Teil von Anspruch 1 ausgesagt ist.

[0015] Gemäß einem anderen erfindungsgemäßen Verfahren wird der Nebenzug einer anderen Reaktionszone zugeleitet und das Kopfprodukt wird zur Dimerisierung zurück zirkuliert.

[0016] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann verwendet werden, um dimerisierte Produkte aus Zufuhren zu erzeugen, die olefinische Kohlenwasserstoffe enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe linearer Butene, Isobuten und linearer und verzweigter C_5 -Olefine. Alternativ kann das Ausgangsmaterial eine Mischung jeglicher oder aller der oben aufgelisteten Olefine umfassen.

[0017] Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die, Isobuten oder lineare Butene oder eine Mischung derselben enthaltende, Kohlenwasserstoff-Zufuhr in Kontakt mit einem Säurekatalysator zusammen mit Alkohol oder einem anderem Sauerstoffanreicherer in einem Reaktionssystem kontaktiert, das zumindest eine Reaktionszone und zumindest eine Destillationszone umfasst. Die Bedingungen in der Reaktionszone sind so, dass zumindest ein Teil des Isobutens zu Isoocten dimerisiert wird. Der Strom von der Reaktionszone wird in eine Destillationszone eingeleitet, wo der Hauptteil des dimerisierten Reaktionsproduktes abgetrennt wird. Ein Alkohol, einen anderen Sauerstoffanreicherer oder das Reaktionsprodukt oder eine Mischung derselben umfassender Nebenstrom wird aus der Destillationszone zur Dimerisation zurück zirkuliert. Mit Hilfe des Nebenstroms wird die Umwandlung von Isobuten und die Herstellung von dimerisiertem Produkt gesteigert.

[0018] Gemäß der ersten bevorzugten Ausführungsform umfasst die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellte Kohlenwasserstoffzusammensetzung zumindest 85 Gew.-%, vorzugsweise 90 Gew.-% Isoocten, 10 bis 4 Gew.-%, insbesondere 10 bis 6 Gew.-% Isobutentrimere, weniger als 1 Gew.-% Isobutentetramere, 0,02 bis 2 Gew.-%, typischerweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% MTBE und 1 Gew.-% oder weniger anderer Kohlenwasserstoffe. Wenn die Zusammensetzung hydrogeniert wird, wird eine als Kraftstoffkomponente nützliche Isooctan-Zusammensetzung erhalten.

[0019] Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kohlenwasserstoffzufuhr Olefine, die ausgewählt sind aus der Gruppe der linearen und verzweigten C_5 -Olefine oder einer Mischung derselben. Somit umfassen die typischerweise in der Zufuhr vorhandenen Olefine 1-, 2- oder 3-Penten, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten und 3-Methyl-1-buten.

[0020] Gemäß der zweiten bevorzugten Ausführungsform umfasst die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellte Kohlenwasserstoffzusammensetzung zumindest 65 Gew.-%, vorzugsweise zumindest

75 Gew.-% C₅-Dimere, 5 bis 32 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 28,5 Gew.-% Olefintrimere, weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% Olefintetramere und 0,001 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 1 Gew.-% Sauerstoffanreicherer. Ein Sauerstoffanreicherer kann beispielsweise MTBE oder TBA sein, abhängig von im Verfahren verwendetem Sauerstoffanreicherer. Wenn die Zusammensetzung hydrogeniert wird, wird eine als Kraftstoffkomponente nützliche Zusammensetzung erhalten.

[0021] Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kohlenwasserstoffzufuhr Olefine, die ausgewählt sind aus der Gruppe Isobuten, lineares Buten, lineare und verzweigte C₅-Olefine oder eine Mischung derselben. Somit umfassen die in der Zufuhr vorhandenen Olefine möglicherweise irgendeines oder jedes oder oben beschriebenen.

[0022] Gemäß der dritten bevorzugten Ausführungsform umfasst die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellte Kohlenwasserstoffzusammensetzung zumindest 65 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 70 Gew.-% Dimere oder C₅-Olefine, 5 bis 32 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 28,5 Gew.-% Trimere, weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% Tetramere, 0,001 bis 2 Gew.-%, typischerweise 0,001 bis 1 Gew.-% Sauerstoffanreicherer. Wenn die Zusammensetzung hydrogeniert wird, wird eine als Kraftstoffkomponente nützliche Zusammensetzung erhalten.

[0023] Vermittels der vorliegenden Erfindung werden beachtliche Vorteile erzielt. Wenn das Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, können Isoolefine fast vollständig zu ihren Dimeren oder zu tertiären Ethern umgewandelt werden. Zusätzlich kann ein Dimer-selektives Verfahren mit einer kleineren Alkoholzufuhr als im Stand der Technik bekannt erreicht werden, was die Herstellung im Vergleich zu zuvor verwendeten Verfahren effizienter macht.

[0024] Mit Hilfe der Erfindung kann eine Isobutenverarbeitungsanlage, wie etwa eine MTBE-Einheit, ohne hohe Ausgaben zu einer Dimerisierungseinheit modifiziert werden. Ähnlich kann eine C₅-Olefin- (z.B. Isoamyl-)Verarbeitungsanlage, wie eine TAME-Einheit, zu einer Dimerisierungseinheit modifiziert werden. Unter den Bedingungen, unter denen Dimer gebildet wird, wird die Fraktion, die Ether oder Alkohole oder eine Mischung derselben enthält, als Nebenstrom aus der Destillationssäule entnommen und zur Reaktionszone zurück zirkuliert. Der Ether oder Alkohol dient als Sauerstoff-enthaltende Komponenten und zersetzt sich in der Reaktionszone zumindest teilweise zu Alkohol und Olefin. Wenn der gesamte Ether zurückzirkuliert wird, werden Dimere und geringe Mengen an Trimeren und schwereren Kohlenwasserstoffen erzeugt, während, falls ein Teil des Ethers zurückgewonnen wird, Alkohol vorzugsweise zugefügt wird, um die für eine Dimerselektivität günstigen Bedingungen aufrechtzuerhalten.

[0025] Die Bedingungen in der Reaktionszone können optimiert werden, um verschiedene Herstellungsanforderungen zu erfüllen. Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist zum Dimerisieren von C₄-Olefinen, C₅-Olefinen und Mischungen derselben geeignet. Das Umschalten von einem Produkt auf das andere ist einfach, was eine perfekte Flexibilität zum Reagieren auf die Anforderungen eines sich ändernden Marktes schafft.

[0026] Mit Hilfe des Umwälzstroms kann die Temperatur im Reaktor im Vergleich zu konventionellen Veretherungsverfahren etwas abgesenkt werden. Dies liegt an der Tatsache, dass die Veretherung eine exotherme Reaktion ist und weniger Ether, einschließlich des unerwünschten Dimethylethers, gebildet wird, da gemäß der vorliegenden Erfindung die Methanolzufuhr von vornherein weniger ist. Die Verwendung von Ethern als Sauerstoffanreicherer wird in einigen Fällen bevorzugt, da die relativ hohe Menge an Alkohol in der ersten Reaktionszone leicht mit den Olefinen reagiert, um den entsprechenden Ether zu bilden, und daher wird mehr Wärme erzeugt, als wenn Ether der ursprünglich der Reaktionszone zugeführte Sauerstoffanreicherer ist.

[0027] Die Reaktionsrate kann durch Anheben der Temperatur im Verfahren gesteigert werden. Dies wird speziell bevorzugt, wenn TBA als der Sauerstoffanreicherer verwendet wird.

[0028] Die Verwendung von Wasser als Sauerstoffanreicherer erleichtert die Trennung, da die Alkoholrückgewinnungseinheit nicht benötigt wird. Weiterhin sinkt die Menge des Umwälzstroms signifikant im Vergleich zur Verwendung von primären Alkoholen. Noch weiterhin werden sich keine Diether oder primären Alkohole bilden, was ein beachtlicher Vorteil ist, da Dialkylether leichte Komponenten sind, für die nur schwer eine weitere Verwendung gefunden wird. All das wird mit einer sehr kleinen Wassermenge erreicht.

[0029] Die Investitionskosten und die Verwendung von zwei getrennten Destillationssäulen sind wesentlicher teurer im Vergleich zu einem Fall, bei dem ein Nebenzug aus einer Destillationssäule abgenommen wird. Wenn

nur eine Säule verwendet wird, muss die Säule größer sein, jedoch werden Einsparungen realisiert, da die teuren Teile, wie etwa ein Rückverdampfer, ein Kondensator und die Instrumentierung nicht zweifach benötigt werden.

[0030] Wenn die Umrüstung von Anlagen erwogen wird, ist es darüber hinaus wesentlich einfacher, nur eine Säule einzupassen, möglicherweise nur eine bestehende Säule zu modifizieren, als stattdessen Raum zu schaffen, der für zwei Säulen ausreicht.

[0031] Die Kohlenwasserstoffzusammensetzung, die nach Hydrogenierung des Reaktionsproduktes der Isobutendimerisierung erhalten wird, ist besser als das durch konventionellerweise durch Alkylierung erzeugte Isooctan, da über 65 Gew.-%, typischerweise über 85 Gew.-% 2,2,4-Trimethylpentan ist, was einen günstigen Einfluss auf die Oktanzahl von Benzin hat.

[0032] Die nach Hydrogenisierung der dimerisierten C₅-Fraktion erhaltene Kohlenwasserstoffverbindung enthält hauptsächlich Tetramethylhexan, das von allen C₁₀-Isomeren den günstigsten Einfluss auf die Oktanzahl von Benzin hat.

[0033] Beim konventionellen Alkylierungsverfahren werden extrem saure Katalysatoren verwendet. Olefine reagieren mit Säure unter Bildung von Rotöl. Rotöl wird auch als säurelösliches Öl, ASO (acid soluble oil) bezeichnet. Bei Alkylierungsverfahren wird ein flüssiger Säurekatalysator, wie etwa H₂SO₄ oder HF verwendet. Bei der vorliegenden Erfindung wird ein Festkatalysator verwendet, und die Sauerstoff-enthaltende Verbindung schützt den Katalysator.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0034] [Fig. 1](#) zeigt in einer schematischen Weise die Verfahrenskonfiguration der zu Grunde liegenden technischen Lösung der Erfindung, bei welcher das frische Ausgangsmaterial dem Verfahren über einen Vorreaktor zugeführt wird und ein Nebenstrom aus der Destillationssäule zur frischen Zufuhr zurück zirkuliert wird.

[0035] [Fig. 2](#) stellt eine Ausführungsform dar, bei der eine Alkoholrückgewinnungseinheit dem in [Fig. 1](#) präsentierten Verfahren hinzugefügt ist.

[0036] [Fig. 3](#) stellt eine Ausführungsform dar, bei der es einen Umwälzstrom aus der Destillationssäule und einem zusätzlichen Nebenreaktor zum Vorreaktor gibt.

[0037] [Fig. 4](#) stellt eine Ausführungsform dar, bei der die Dimere in einem relativ frühen Stadium entfernt werden und ein Strom von der Destillationssäule zurück zur Frischzufuhr geleitet wird.

[0038] [Fig. 5](#) stellt eine Ausführungsform dar, bei der es zwei Destillationssäulen nach den Reaktoren gibt und ein Nebenstrom von beiden Destillationssäulen zurück zur Dimerisierung zirkuliert wird.

[0039] [Fig. 6](#) stellt eine Variation der in [Fig. 5](#) vorgestellten Ausführungsform dar, bei der die Komponenten in einer anderen Reihenfolge getrennt werden.

[0040] [Fig. 7](#) stellt eine Ausführungsform dar, bei der die Fraktionierung in drei Destillationssäulen ausgeführt wird, wobei von den zwei ersten ein Umwälzstrom zur Dimerisierung geleitet wird.

[0041] [Fig. 8](#) stellt eine Ausführungsform dar, bei der eine Destillationssäule nach jedem Reaktor platziert wird und bei der von beiden Destillationssäulen ein Sauerstoff-enthaltender Strom zurück zu einem früheren Stadium des Verfahrens zirkuliert wird.

[0042] [Fig. 9](#) stellt ein Verfahren gemäß dem Stand der Technik ohne Zirkulation dar.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung Definitionen

[0043] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung bezeichnet "Destillationszone" ein Destillationssystem, welches ein oder mehrere Destillationssäulen (Destillierkolonnen) umfasst. Die Säulen sind vorzugsweise in Reihe verbunden. Der Zufuhrboden kann für jede Säule so ausgewählt werden, dass er im Hinblick auf das Gesamtverfahren der vorteilhafteste ist. Gleichmaßen können die Böden für den nächsten Zug oder die rückzugewinnenden oder zu zirkulierenden Ströme individuell für jede Säule ausgewählt werden. Die Destillations-

säule kann jegliche für Destillationen geeignete Säule sein, wie eine Füllkörperkolonne oder eine mit Ventil, Sieb oder Glockenböden versehene.

[0044] Eine "Reaktionszone" umfasst zumindest einen, typischerweise zwei oder drei Reaktoren. Der Reaktor kann beispielsweise ein Röhrenreaktor mit mehreren Rohren sein, wobei die Rohre mit Katalysator gefüllt sind. Andere Möglichkeiten beinhalten einen einfachen Röhrenreaktor, einen Boilerreaktor, einen Füllkörperreaktor und einen Fließbettreaktor. Der verwendete Reaktor ist bevorzugterweise so, dass der Katalysator in einer oder mehreren Schichten platziert wird und eine Kühlung zwischen den Schichten eingeführt wird. Vorzugsweise weist zumindest einer der Reaktoren ein Kühlsystem auf. Beispielsweise können die Rohre des Röhrenreaktors mit mehreren Rohren gekühlt werden. Ein anderes Beispiel eines geeigneten Reaktors ist eine Kombination eines Festbettreaktors und eines Kühlers, bei dem ein Teil des Reaktorauslaufs über den Kühler zum Reaktor zurück zirkuliert werden kann. Der Betriebsdruck der Reaktoren hängt von der Art des Reaktors und von der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien ab, typischerweise wird es gewünscht, die Reaktionsmischung in Flüssigphase zu halten.

[0045] "Sauerstoffanreicherer" (Oxygenator) bezeichnet eine Sauerstoff enthaltende Verbindung. Typischerweise sind die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Sauerstoffanreicherer primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole oder Ether, oder Wasser.

[0046] "Isoocten" und "Diisobuten" sind beides Produkte der Isobutendimerisierung. Daher können sie austauschbar verwendet werden, um 2,4,4-Trimethyl-1-penten und 2,4,4-Trimethyl-2-penten oder eine Mischung derselben zu bezeichnen.

[0047] Die "Reaktionsmischung" enthält das gewünschte Produkt der Dimerisierungsreaktion in der Reaktionszone. Wenn dem Verfahren nur C_4 -Olefine oder nur C_5 -Olefine zugeführt werden, ist es klar, dass das sich ergebende Produkt der wechselseitigen Reaktionen der Olefine Dimere ergibt. Wenn jedoch sowohl C_4 - als auch C_5 -Olefine in der Zufuhr vorhanden sind (die dritte Ausführungsform), können zusätzlich zur Dimerisierung auch Reaktionen zwischen C_4 -Olefinen und C_5 -Olefinen auftreten, die C_9 -Olefine ergeben. Das Wort "Dimer" wird auch aus Gründen der Einfachheit in der Beschreibung für die Reaktionsprodukte verwendet, aber es versteht sich, dass, wenn sowohl C_4 - als auch C_5 -Olefine in der Zufuhr vorhanden sind, die Reaktionsmischung typischerweise auch eine gewisse Menge an C_9 -Olefinen enthält.

Das Gesamtverfahren

[0048] Gemäß der Erfindung wird die Olefin enthaltende Kohlenwasserstoffzufuhr zusammen mit Alkohol oder einem anderen Sauerstoffanreicherer in der Reaktionszone unter Bedingungen mit einem Katalysator kontaktiert, bei denen zumindest ein Teil der Olefine dimerisiert wird. Falls die Olefinzufuhr sowohl C_4 - als auch C_5 -Olefine umfasst, treten auch Reaktionen zwischen verschiedenen Olefinen auf, die daher C_9 -Olefine bilden. Zusätzlich werden auch kleine Mengen anderer Oligomere, wie etwa Trimere und Tetramere in der Reaktion gebildet. Der Strom von der Reaktionszone wird einer Destillationszone zugeführt, wo der Hauptteil des dimerisierten Reaktionsproduktes abgetrennt wird.

[0049] Ein Alkohol, andere Sauerstoffanreicherer und/oder das Reaktionsprodukt umfassender Nebenstrom wird aus der Destillationszone zurück zur Reaktionszone zirkuliert. Mit Hilfe des Nebenstroms werden die Umwandlung des Olefins und die Herstellung des dimerisierten Produkts gesteigert. Es versteht sich, dass, obwohl die folgende Beschreibung sich auf einen Nebenstrom im Singular bezieht, was die typische Konfiguration ist, es auch möglich ist, zwei oder mehr Nebenströme abzuziehen, die Sauerstoffanreicherer enthalten, und alle diese Ströme zur Dimerisierung zurück zu zirkulieren.

[0050] Die Erfindung wird beispielsweise in einer MTBE- oder TAME-Einheit ausgeführt. Solch eine Einheit umfasst eine Reaktionszone, bei der die Zufuhr mit einem Katalysator kontaktiert wird, der in einem Festbett angeordnet ist. Der Strom von der Reaktionszone wird zu einer Destillationszone geleitet, wo Komponenten getrennt werden.

[0051] Die Zufuhr des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine Kohlenwasserstoffmischung, die Olefine enthält. Die Zufuhr umfasst zumindest 10 Gew.-%, vorzugsweise zumindest ungefähr 20 Gew.-% zu dimerisierende Olefine. Wie bereits beschrieben, werden die Olefine ausgewählt aus der Gruppe linearen 1- oder 2-Buten, Isobuten oder linearer oder verzweigter C_5 -Olefine. Alternativ kann die Zufuhr eine Mischung jeglicher oder jeder der oben aufgelisteten Olefine umfassen. Typischerweise umfasst die Zufuhr dimerisierbare Komponenten; entweder C_4 -Olefine, vorzugsweise Isobuten, wodurch Isoocten erzeugt wird, oder C_5 -Olefi-

ne, wodurch substituierte C_{10} -Olefine erzeugt werden. Es ist klar, dass sowohl C_4 - als auch C_5 -Olefine in der Zufuhr vorhanden sein können, wodurch eine große Vielzahl von Erzeugnissen hergestellt wird. Die Zusammensetzung des Produktstroms wird später diskutiert.

[0052] Gemäß der ersten bevorzugten Ausführungsform, bei der C_4 -Kohlenwasserstoffe dimerisiert werden, umfasst die Kohlenwasserstoffmischung in der Zufuhr zumindest 10 Gew.-%, vorzugsweise zumindest ungefähr 20 Gew.-% Isobuten. Die Zufuhr kann aus reinem Isobuten bestehen, aber in der Praxis umfasst das leicht erhältliche Ausgangsmaterial C_4 -basierte Kohlenwasserstofffraktionen aus der Öl-Raffinerie. Vorzugsweise umfasst die Zufuhr eine Fraktion, die aus der Isobutanhydrogenierung erhalten wird, wenn die Zufuhr hauptsächlich Isobuten und Isobutan und möglicherweise kleine Mengen von C_3 - und C_5 -Kohlenwasserstoffen umfasst. Typischerweise umfasst die Zufuhr dann 40 bis 60 Gew.-% Isobuten und 60 bis 40 Gew.-% Isobutan, üblicherweise ist 5 bis 20 % weniger Isobuten als Isobutan vorhanden. Somit ist das Verhältnis von Isobuten zu Isobutan ungefähr 4:6...5:5,5. Als Beispiel einer Isobutandihydrogenierungsfraktion kann das Folgende präsentiert werden: 45 Gew.-% Isobuten, 50 Gew.-% Isobutan und andere inerte C_4 -Kohlenwasserstoffe und insgesamt ungefähr 5 Gew.-% C_3 -, C_5 - und schwerere Kohlenwasserstoffe.

[0053] Aufgrund des hohen Isobutengehalts im Strom von der Isobutandehydrogenierung bleiben die Mengen inerte Kohlenwasserstoffe in den Umwälzströmen relativ klein. Die Dehydrierungsfraktion ist zum Herstellen eines Produktes mit einem sehr hohen Gehalt an dimerisiertem Isobuten sehr geeignet.

[0054] Die Zufuhr zur Herstellung von Isoocten kann auch als aus der Gruppe ausgewählt werden, die C_4 -Fraktionen von FCC, TCC, DCC und RCC enthält, oder aus C_4 -Fraktionen nach der Entfernung von Butadien, was auch Raffinat 1 einer Ethyleneinheit genannt wird. Von diesen werden FCC, RCC, TCC und Raffinat 1 bevorzugt, da die Wasserstofffraktionen unmittelbar, möglicherweise nach Entfernen der schweren (C_{8+})-Fraktionen, verwendet werden können. Das Raffinat 1 besteht typischerweise aus ungefähr 50 Gew.-% Isobuten, ungefähr 25 Gew.-% linearen Butenen und ungefähr 25 Gew.-% Paraffinen. Das Produkt aus FCC besteht typischerweise aus 10 bis 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% Isobuten, 20 bis 70 Gew.-% 1- und 2-Buten und ungefähr 5 bis 40 Gew.-% Butan. Als Beispiel einer typischen FCC-Mischung kann das Folgende präsentiert werden: ungefähr 30 Gew.-% Isobuten, ungefähr 17 Gew.-% 1-Buten, ungefähr 33 Gew.-% 2-Buten und ungefähr 20 Gew.-% Butan.

[0055] Auch aus Chemikalien hergestelltes Isobuten kann als Zufuhr verwendet werden.

[0056] Falls die vorliegende Erfindung zum Umwandeln linearer Butene verwendet wird, werden die linearen Butene vorzugsweise so vollständig wie möglich selektiv zu 2-Buten isomerisiert. In diesem Fall wird es bevorzugt, der Prozesskonfiguration eine getrennte Nebenreaktor-Umwälzung hinzuzufügen. Die Temperatur in diesem Reaktor ist vorzugsweise höher als im Vorreaktor oder dem Zirkulationsreaktor, um die Umwandlung der Dimerisierung zu steigern.

[0057] FCC und entsprechende Kohlenwasserstoffströme sind z.B. in Fällen zur Verwendung geeignet, wo die konventionelle MTBE-Einheit verwendet wird, um eine Produktmischung herzustellen, die Isoocten und MTBE umfasst.

[0058] Gemäß der zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, bei der C_5 -Olefine dimerisiert werden, umfasst die Zufuhr Olefine, die ausgewählt sind aus der Gruppe linearer und verzweigter C_5 -Olefine oder einer Mischung derselben. Somit umfassen die typischerweise in der Zufuhr vorhandenen Olefine lineares Penten, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, 3-Methyl-1-buten oder 2-Ethylpropen. Auch gewisse Mengen an C_6 -Olefinen, typischerweise zumindest 5 Gew.-%, können in der Zufuhr vorhanden sein.

[0059] Typischerweise ist die Zufuhr in der zweiten bevorzugten Ausführungsform FCC-Benzin, FCC-Leichtbenzin, Pyrolyse- C_5 -Benzin, TCC-Benzin, RCC-Benzin und Kokerei-Benzin, typischerweise die C_5 -Fraktion von FCC-Benzin, und kann daher auch etwas C_6 -Olefine umfassen. Vorteilhafterweise wird die FCC-Fraktion fraktioniert, um eine möglichst reine C_5 -Olefinfraktion zu erhalten, bei der andere C_5 -Kohlenwasserstoffe mit weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, vorhanden sind. Es ist möglich, eine Fraktion zu verwenden, die C_6 -Olefine umfasst. Typischerweise umfasst die Zufuhr dann 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-% C_5 -Olefine, 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% C_6 -Olefine und 15 Gew.-% oder weniger paraffinische Kohlenwasserstoffpentane.

[0060] Gemäß der dritten bevorzugten Ausführungsform umfasst die Zufuhr sowohl C_4 - als auch C_5 -Olefine. In diesem Fall ist die Zufuhr typischerweise aus der Gruppe ausgewählt, die FCC, TCC, DCC und RCC um-

fasst, oder aus der C₄-Fraktion nach Entfernen von Butadien, was auch als Raffinat 1 einer Ethyleneinheit bezeichnet wird, FCC-Benzin, FCC-Leichtbenzin, Pyrolyse-C₅-Benzin, TCC-Benzin, RCC-Benzin und Koke-rei-Benzin. Eine einfach erhältliche Fraktion umfasst C₄- und C₅-Fraktionen aus FCC. Vorzugsweise wird eine Fraktion verwendet, die zumindest 10 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 15 Gew.-% C₄-Olefine und zumindest 10 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 15 Gew.-% C₅-Olefine umfasst. Typischerweise sind die Mengen an C₄-Olefinen und C₅-Olefinen ungefähr gleich, obwohl auch eine leichte Dominanz der C₄-Olefine in der Fraktion üblich ist.

[0061] Zusätzlich zum Kohlenwasserstoff wird eine Sauerstoff enthaltende Verbindung (ein Sauerstoffanreicherer), wie ein Alkohol, dem Verfahren zugeführt, um die Oligomerisierungsreaktionen des Olefins zu verlangsamen und die Katalysatorvergiftung zu senken. Anstelle von Alkohol ist eine andere Möglichkeit, dem Prozess eine Verbindung zuzuführen, die Alkohol bildet. Die Verwendung von Sauerstoffanreicherer steigert die Dimerselektivität, wodurch der Anteil der Trimeren und Tetrameren der Olefinoligomere sinkt. Somit beträgt die Fraktion von Dimeren der ausgebildeten Olefinoligomere typischerweise zumindest 80 Gew.-%. Die Sauerstoff enthaltende (und Alkohol bildende) Verbindung kann zusammen mit der frischen Olefinzufuhr zugeführt werden oder kann mit dem Zirkulationsfluss, oder direkt einer Reaktionszone zugeführt werden.

[0062] Die aus einer der Ölraffiniereinheitenbetriebe erhaltenen Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterialien, die oben beschrieben wurden, enthalten üblicherweise 50 bis 500 ppm, insbesondere 100 bis 300 ppm, Wasser. In einigen Fällen reicht das im Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial vorhandene Wasser, um den Katalysator zu schützen, und es gibt daher es keinen Bedarf, dem Prozess zusätzlichen Sauerstoffanreicherer zuzugeben. Dies gilt besonders, wenn die Zufuhr nur C₅-Olefine enthält oder wenn der C₄-Olefingehalt in der Zufuhr weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-%, beträgt. Die Anwesenheit des Sauerstoffanreicherers in der Reaktionszone bei C₅-Dimerisierung ist notwendig, um den Katalysator langfristig zu schützen, während die Selektivität der Reaktion auch ohne den Sauerstoffanreicherer relativ gut ist.

[0063] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird Wasser, Ether oder Alkohol, vorzugsweise C₁-C₆-Alkohol (z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol oder t-Butanol) als Sauerstoffanreicherer verwendet. Wie aus der Liste offensichtlich, kann der Alkohol ein primärer, sekundärer oder tertiärer Alkohol sein. Weitere Beispiele beinhalten tert-Rmylmethylether, 2-Butanol und 2-Pentanol.

[0064] Sauerstoffanreicherer, wie etwa Alkohol, schützen den Katalysator durch Verhindern der Vergiftung und Ausbildung von großen Molekülen, da die schweren Komponenten, die sich aus Trimeren und Tetrameren bilden, den Katalysator blockieren. Das molare Verhältnis von Sauerstoffanreicherer und Olefin, z.B. Alkohol und Isobuten, ist in der Zufuhr kleiner als das stöchiometrische Verhältnis, vorzugsweise wird das Verhältnis unter 0,2 gehalten.

[0065] Es ist wichtig, die Menge an Sauerstoffanreicherer dem verwendeten Einsatzmaterial anzupassen. Wie bereits erläutert, wird eine Verbesserung der Selektivität für die Reaktionen von C₄-Olefinen benötigt, während die Wichtigkeit des Sauerstoffanreicherers bei den Reaktionen von C₅-Olefinen im Schutz des Katalysators liegt. Der Katalysator bedarf jedoch auch bei den Reaktionen von C₄-Olefinen des Schutzes. Basierend auf dem Obigen, ist leicht verständlich, dass die Menge des in Reaktionen von C₅-Olefinen benötigten Sauerstoffanreicherers klein ist, typischerweise liegt sein Gehalt in der Reaktionszone im Bereich von 50 bis 500 ppm, insbesondere 100 bis 300 ppm. Es ist somit möglich, dass die gewünschte Menge von Sauerstoffanreicherer in der Kohlenwasserstoffzufuhr selbst vorhanden ist und daher dem Verfahren kein zusätzlicher Sauerstoffanreicherer zugeführt werden muss. Wenn die Zufuhr sowohl C₄- als auch C₅-Olefine enthält, steigt typischerweise die Menge an benötigtem Sauerstoffanreicherer mit Ansteigen der Fraktion der C₄-Olefine.

[0066] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird dem Verfahren Wasser zugeführt. Es versteht sich, dass das Wasser dem Verfahren bei jeder der oben und unten beschriebenen Ausführungsformen zugeführt werden kann. Wasser reagiert mit Isoolefin(en) und bildet tertiären Alkohol, beispielsweise tert-Butylalkohol, TBA, bei der Reaktion zwischen Wasser und Isobuten oder tert-Amylalkohol bei der Reaktion zwischen Wasser und 2-Methyl-1-buten oder 2-Methyl-2-buten. Die Reaktion zwischen Wasser und linearem (linearen) Olefin(en) erzeugt sekundäre Alkohole. Daher führt beispielsweise die Reaktion zwischen Wasser und 2-Buten zu sek-Butylalkohol. Wenn die Zufuhr verschiedene Olefine umfasst, werden auch Mischungen der oben beschriebenen Alkohole erhalten.

[0067] Gemäß einer Alternative wird ein Alkohol, der mit einem oder mehreren der in der Zufuhr vorhandenen Olefine reagiert, verwendet. Diese Alkohole sind beispielsweise Methanol und Ethanol. Mischungen von Ethern und Dimeren werden aus den Reaktionen zwischen Methanol oder Ethanol und Isoolefinen erhalten.

Alternativ wird ein Alkohol, der nicht signifikant mit den Olefinen reagiert, wie etwa TBA, dem Prozess zugeführt.

[0068] Erfindungsgemäß wird ein saures Ionenaustauschharz verwendet, beispielsweise wie für die Veretherung verwendet. Somit kann das Harz Sulfonsäuregruppen umfassen und kann durch Polymerisieren oder Copolymerisieren von aromatischen Vinylverbindungen und danach Sulfonieren hergestellt werden. Als Beispiele aromatischer Vinylverbindungen können die folgenden erwähnt werden: Styrol, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin, Vinylnylethylbenzol, Methylstyrol, Vinylchlorbenzol und Vinylxylol. Ein saures Ionenaustauscherharz enthält typischerweise ungefähr 1,3...1,9, sogar bis zu 2 Sulfonsäuregruppen pro aromatischer Gruppe. Bevorzugte Harze sind solche, die auf Copolymeren von aromatischen Monovinylverbindungen und aromatischen Polyvinyl-, insbesondere Divinylverbindungen basieren, bei denen die Konzentration von Polyvinylbenzol ungefähr 1 bis 20 Gew.-% des Copolymers ist. Die Partikelgröße des Ionenaustauscherharzes ist vorzugsweise ungefähr 0,15...1 mm.

[0069] Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Harzen können auch Perfluorsulfonsäureharze, die aus Copolymeren von Sulfonylfluorvinylethyl- und Fluorkohlenwasserstoffverbindungen bestehen, verwendet werden.

[0070] Verschiedene geeignete Ionenaustauscherharze sind kommerziell erhältlich, ein Beispiel dafür ist Amberlyst 15.

[0071] Die Konzentration des Katalysators beträgt typischerweise 0,01 bis 20 %, vorzugsweise ungefähr 0,1 bis 10 % des Gewichts der zu handhabenden Flüssigkeitsmischung.

[0072] Die Temperatur der Reaktionszone ist typischerweise 50 bis 120°C. Der obere Pegel des Temperaturbereichs wird durch die Hitzeresistenzeigenschaften des Katalysators gegeben. Die Reaktion kann sehr wohl bei Temperaturen über 120°C ausgeführt werden, beispielsweise bis zu 160°C oder sogar höher. Die Bildung der Dimere kann durch Erhöhen der Temperatur während der Reaktion verstärkt werden. Andererseits favorisiert eine niedrigere Temperatur die Bildung von Ether.

[0073] Der Strom aus der Reaktionszone wird einer Destillationszone zugeleitet, wo die Komponenten voneinander getrennt werden. Aus der Destillationszone wird ein Nebenzug, der Alkohol oder Ether oder eine Mischung derselben umfasst, abgezogen. Wenn Alkohol verwendet wird, der nicht signifikant mit dem Olefin reagiert (wie etwa TBA), umfasst der Nebenzug einen Hauptanteil des im Reaktorausfluss vorhandenen Alkohols. Wenn Alkohol verwendet wird, der mit dem Olefin reagiert (wie etwa Methanol und Isobuten), kann der Nebenzug sowohl Alkohol als auch Ether umfassen. Typischerweise umfasst der Nebenzug Ether mit bis zu 80 Gew.-%.

[0074] In dem Fall, wo dem Verfahren Wasser zugeführt wird oder wenn Wasser im Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial vorhanden ist, reagiert das Wasser mit Olefin(en), die dem Verfahren wie oben beschrieben zugeführt werden, und umfasst der Nebenzug, abhängig von der Zufuhr, Mischungen von Wasser und Alkoholen, die bei der Reaktion zwischen Wasser und den in der Zufuhr vorhandenen Olefinen gebildet werden. Mögliche Zusammensetzungen des Nebenzugs umfassen daher beispielsweise Wasser, tert-Butylalkohol oder tert-Amylalkohol, sekundäre Alkohole oder eine Mischung von jeglichen derselben.

[0075] Der Nebenzug wird typischerweise von einem höheren Boden als dem Zufuhrboden abgezogen. Der Nebenzug wird zur Dimerisierung zurück zirkuliert. Die Menge des zirkulierten Stroms kann genauso geändert werden wie der Punkt, zu dem er geleitet wird (beispielsweise entweder zur Reaktionszone oder zur Frischzufuhr). Der Massenstrom des umgewälzten Stroms beträgt typischerweise das 0,01- bis 10-Fache, vorzugsweise das 1- bis 5-Fache des Massenstroms der frischen Kohlenwasserstoffzufuhr.

[0076] Die Sauerstoffanreicherer bilden leicht Azeotrope mit den in der Zufuhr vorhandenen Olefinen. Beispielsweise bildet TBA ein Azeotrop mit Isoocten. Die Azeotrope können sich durch Zufügen einer anderen Verbindung zersetzen, die mit dem Sauerstoffanreicherer leichter als das Olefin ein Azeotrop bildet. Die Azeotrop-brechende Verbindung kann auch ursprünglich in der Zufuhr vorhanden sein und dann wird keine spezielle Zufuhr erforderlich. In diesem Fall muss die Azeotrop-brechende Verbindung nur im Kreislauf gehalten werden und nicht aus dem Reaktionssystem genommen werden. Ein gutes Beispiel dieser Art von Verbindungen sind C₆-Kohlenwasserstoffe, die das oben beschriebene TBS-Isoocten aufbrechen, was die Rückgewinnung des gewünschten Produktes s Isoocten ermöglicht. Wie erörtert, sind C₆-Olefine typischerweise in der C₅-Fraktion von FCC enthalten.

[0077] Das dimerisierte Reaktionsprodukt wird als das Bodenprodukt aus der Destillationszone erhalten. Der Produktstrom enthält typischerweise Olefinoligomere (Dimere und Trimere). Wenn Isobuten als dimerisiertes Olefin verwendet wird, ist das Gewichtsverhältnis Dimere zu Trimere im Bodenprodukt z.B. 99:1 bis 80:20.

[0078] Die Zusammensetzung des Produktstroms hängt von den Prozessparametern und der Zusammensetzung der Zufuhr ab. Wie bereits diskutiert, kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung zum Herstellen von dimerisiertem Produkt aus Olefineinsatzmaterial verwendet werden. Die in der Zufuhr vorhandenen Olefine können entweder C₄-Olefine, C₅-Olefine oder eine Mischung der beiden sein. Somit ist klar, dass die Zusammensetzung des Produktstroms im wesentlichen von der als Einsatzmaterial verwendeten Fraktion abhängt.

[0079] Gemäß der ersten bevorzugten Ausführungsform werden C₄-Olefine dimerisiert. Die Zusammensetzungen der Zufuhr sind bereits erörtert worden und die Produktzusammensetzungen sind dann wie folgt: Wenn hauptsächlich Dimere von Isobuten erzeugt werden, liegen sie typischerweise im Produktstrom mit zumindest 85 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 90 Gew.-% vor. Andere Komponenten, die typischerweise im Produktstrom enthalten sind, sind MTBE mit weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, Trimere von Isobuten mit 10 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 8 Gew.-% oder weniger, Tetramere von Isobuten mit weniger als 0,2 Gew.-% und andere Kohlenwasserstoffe mit weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,1 Gew.-%.

[0080] Unabhängig von der angepeilten Produktzusammensetzung sind der Hauptteil (65 bis 100 Gew.-%, typischerweise 85 bis 100 Gew.-%, bevorzugterweise 95 bis 100 Gew.-%) der vom Verfahren erzeugten Dimere 2,4,4-Trimethylpentene. Wenn der erzeugte Strom hydrogeniert wird, wird eine Isooctan enthaltende Mischung erhalten. Die Fraktion anderer Trimethylpentane (z.B. 2,3,4-Trimethylpentan) wie auch die Fraktion der Dimethylhexane in der Mischung bleibt extrem klein. Somit ist die Oktanzahl (RON) der Kraftstoffkomponente hoch, typischerweise zumindest 95, vorzugsweise ungefähr 98 bis 100.

[0081] Gemäß der zweiten bevorzugten Ausführungsform werden Dimere von C₅-Olefinen hergestellt. Das Produkt ist typischerweise folgt:

Zumindest 65 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 70 Gew.-% C₅-Dimere, 5 bis 32 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 28,5 Gew.-% Olefintrimere, weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% Olefintetramere und 0,001 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 1 Gew.-% Sauerstoffanreicherer. Der Sauerstoffanreicherer kann beispielsweise MTBE oder TBA sein, abhängig von im Verfahren verwendetem Sauerstoffanreicherer. Wenn die Zusammensetzung hydrogeniert wird, erhält man eine als Kraftstoffkomponente nützliche Zusammensetzung.

[0082] Unabhängig von dem angestrebten Produkt sind der Hauptteil (65 bis 100 Gew.-%, typischerweise 85 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 100 Gew.-%) der durch das Verfahren hergestellten Dimere 3,3,4,4-Tetramethylhexene. Wenn der Produktstrom hydrogeniert wird, wird eine 3,3,4,4-Tetramethylhexane umfassende Mischung erhalten. Die Fraktion anderer C₁₀-Isomere in der Mischung bleibt extrem klein.

[0083] Gemäß der dritten Ausführungsform werden Dimere sowohl von C₄- als auch von C₅-Olefinen hergestellt. Zusätzlich reagieren auch C₄- und C₅-Olefine und bilden C₉-Olefine. Die Produktzusammensetzung umfasst dann zumindest 65 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 70 Gew.-%, C₅-Dimere, C₄-Dimere und C₉-Olefine, 5 bis 32 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 28,5 Gew.-% Olefintrimere, weniger als 1 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% Olefintetramere, und 0,001 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 1 Gew.-% Sauerstoffanreicherer. Der Sauerstoffanreicherer kann beispielsweise MTBE oder TBA sein, abhängig vom im Verfahren verwendeten Sauerstoffanreicherer. Wenn die Zusammensetzung hydrogeniert wird, erhält man eine als Kraftstoffkomponente nützliche Zusammensetzung.

[0084] Unabhängig von der angepeilten Produktzusammensetzung sind der Hauptteil (50 bis 100 Gew.-%, typischerweise 60 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 100 Gew.-%, der im Verfahren erzeugten Dimere und C₉-Olefine Isoocten, Tetramethylpentene und Trimethylhexene. Wenn der Produktstrom hydrogeniert wird, wird eine, entsprechende hydrogenierte Kohlenwasserstoffe umfassende, Mischung erhalten. Die relative Häufigkeit individueller Komponenten variiert abhängig vom Verhältnis der reaktiven C₄- und C₅-Komponenten in der Zufuhr und der Sauerstoffanreicherer-Konzentration, die in der Zufuhr vorhanden ist. Wenn der Produktstrom hydrogeniert wird, wird eine Isooctan, Tetramethylpentane und Trimethylhexane umfassende Mischung erhalten. Daher ist die Oktanzahl (RON) der Kraftstoffkomponente hoch, typischerweise zumindest 95, vorzugsweise ungefähr 98 bis 100.

[0085] Die Dimerfraktion des Reaktionsprodukts für eine Zufuhr, welche (neben anderen, weniger reaktiven

Komponenten) sowohl C₄- als auch C₅-Isoolefine umfasst (in einem Verhältnis von 45:55) beinhaltet Trimethylpentene von 20 bis 30 Gew.-%, insbesondere 25 bis 28 Gew.-%, Tetramethylpentene und Trimethylhexane von 20 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 25 Gew.-%, Tetramethylhexene von 4 bis 8 Gew.-%, insbesondere 5 bis 6 Gew.-%, und Trimethylheptene von 2 bis 5 Gew.-%, insbesondere 3 bis 4 Gew.-%. Der Rest des Dimerproduktes stellt weniger verzweigte Olefine dar.

[0086] Bevorzugte Verfahrenskonfigurationen werden im Folgenden präsentiert.

[0087] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ([Fig. 1](#)) werden die Olefine in einem Verfahren dimerisiert, das zumindest einen Reaktor und zumindest eine hinter dem Reaktor angeordnete Destillationssäule umfasst. Der besagte Reaktor dient auch als Vorreaktor und somit wird der Olefin enthaltende Kohlenwasserstoffstrom direkt dem Reaktor zugeführt.

[0088] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform ([Fig. 2](#)) werden Alkohole und unreaktierte Kohlenwasserstoffe als das Kopfprodukt der Destillationszone wiedergewonnen. Das Kopfprodukt wird der Alkoholrückgewinnung zugeleitet, aus der Alkohol zur Dimerisierung zurück zirkuliert wird.

[0089] Gemäß noch einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden Ethanol oder Methanol als Alkohol verwendet und zusätzlich zur Dimerisierung von Isobuten reagieren diese Alkohole mit den Olefinen unter Bildung von Alkylether. Die Bildung von Dimeren kann durch Erhöhen der Temperatur während der Reaktion verstärkt werden. Die Fraktion mit großen Mengen an Ether wird als Nebenzug aus der Destillationssäule genommen und zur Reaktionszone zurück zirkuliert. Ether dient als Sauerstoff-enthaltende Verbindung und zersetzt sich im Reaktor teilweise zu Alkohol und Olefin. Falls der gesamte Ether zur Reaktionszone zurück zirkuliert wird, umfasst das Bodenprodukt der Destillationszone Isoocten ([Fig. 3](#)). Ein Katalysator kann in einigen der oben präsentierten Destillationssäulen platziert werden, um die Umwandlung von Olefin zu steigern, wodurch die Bildung von Ether gesteigert wird.

[0090] Gemäß noch einer bevorzugten Ausführungsform werden im Verfahren sowohl dimerisiertes Olefin als auch Alkylether erzeugt. In diesem Fall müssen das Olefin und der Alkohol miteinander reagieren. Daher werden beispielsweise Isobuten und Methanol oder Ethanol dem Verfahren zugeführt. Das Absenken der Reaktionstemperatur während der Reaktion verstärkt die Bildung von tertiärem Ether. Eine Isooctan und tertiäre Ether umfassende Mischung, bei der der Gewichtsteil von Isoocten der Isobutenreaktionsprodukte 20 bis 95 Gew.-% beträgt, wird als Bodenprodukt der Destillationszone rückgewonnen. Falls der tertiäre Ether aus dem Verfahren entfernt wird, ist es notwendig, mehr Alkohol zuzuführen, um die Reaktionsbedingungen für die Dimerisierungsreaktion geeignet zu erhalten. Alkohol kann entweder direkt der Reaktionszone zugeführt werden oder gemeinsam mit der frischen Zufuhr.

[0091] Gemäß noch einer anderen bevorzugten Ausführungsform können die Bedingungen in den Reaktoren in jeder Situation optimiert werden. Bei der Herstellung nur von Dimer und Trimer wird es bevorzugt, eine höhere Temperatur (80 bis 120°C) zu verwenden, als wenn auch tertiärer Ether hergestellt wird (50 bis 70°C).

[0092] In den beigefügten Zeichnungen sind die alternativen Ausführungsformen der Erfindung im Detail illustriert. Von den Bezugszeichen bezeichnen **1, 11, 21, 22, 23, 31, 32, 33, 41, 42, 43, 51, 52, 61, 62, 71, 72, 81, 82** und **91** einen Reaktor, **5, 15, 25, 35, 36, 37, 45, 46, 55, 56, 65, 66, 75, 76, 77, 85, 86** und **95** eine Destillationssäule und **18** eine Alkoholrückgewinnungseinheit. Die Bedeutungen der anderen Bezeichnungen werden aus der nachfolgenden Beschreibung ersichtlich.

[0093] Die grundlegende Idee des Verfahrens wird in [Fig. 1](#) vorgestellt. Die Olefin-enthaltende frische Zufuhr F1 wird über einen Reaktor **1** in eine Destillationssäule **5** eingeführt. Der Zufuhrboden liegt im mittleren Teil der Säule. Die Prozessparameter in der Destillationssäule sind derart, dass eine Zone mit größeren Mengen an Ether und Alkohol in einem mittleren Teil der Säule gebildet wird. Tertiärer Ether und Alkohol werden von der Seite der Säule abgezogen und zur Frischzufuhr als Umwälzstrom R1 zirkuliert. Oligomere des Olefins werden als das Bodenprodukt B1 der Destillationssäule rückgewonnen. Wenn Isobuten als das Olefin in der Frischzufuhr verwendet wird, wird durch das Verfahren Isoocten hergestellt. Durch Hydrogenieren des durch das oben beschriebene Verfahren erhaltenen Isooctens wird Isooctan hergestellt.

[0094] Die Menge an Zirkulationsstrom ist vorzugsweise das 1- bis 5-Fache der Menge an Frischzufuhr. Das Ziel ist hierbei, den Ether so vollständig wie möglich in die Zirkulation zu bringen, wodurch das Bodenprodukt B1 fast nur Olefinoligomere umfassen würde.

[0095] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird eine Rückgewinnungseinheit für Alkohol dem Basisverfahren hinzugefügt. Diese Art eines Verfahrens wird in [Fig. 2](#) beschrieben. Das Kopfprodukt D1 der Destillationssäule **15** wird zur Alkoholorückgewinnungseinheit geleitet, wo Alkohol von unreaktierten Kohlenwasserstoffen getrennt und als Zirkulationsstrom R2 zurück zur Frischzufuhr geleitet wird.

[0096] Die Verfahrenskonfiguration noch einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird in [Fig. 3](#) präsentiert. Gemäß der Ausführungsform wird als Alkohol Ethanol oder Methanol verwendet und ein Isoolefin, z.B. Isobuten, wird als Olefin verwendet, da Ethanol und Methanol beide mit Isobuten reagieren, um tertiären Ether zu bilden. Eine, eine große Menge von Ether enthaltende, Fraktion wird der Destillationssäule **25** entnommen und in einen Nebenreaktor **22** eingeführt. Im Nebenreaktor wird der Ether zu Alkohol und Olefin zersetzt. Der aus dem oberen Teil der Destillationssäule abgezogene Strom D1 umfasst vorwiegend leichtere Kohlenwasserstoffe. Das Kopfprodukt der Destillationssäule R1 umfasst auch leichtere Kohlenwasserstoffe und Alkohol. Das Kopfprodukt R1 wird für eine Dimerisierung zurück zirkuliert. Der Produktstrom wird als Bodenprodukt der Destillationssäule rückgewonnen, von wo er der Hydrogenierung zugeleitet wird.

[0097] Das Verfahren kann auch mit der in [Fig. 4](#) präsentierten Konfiguration ausgeführt werden. Bei dieser Ausführungsform werden Dimere aus dem Verfahren in einem relativen früheren Stadium entfernt. Gemäß dieser Ausführungsform wird die Frischzufuhr über einen Vorreaktor **31** einer ersten Destillationssäule **35** zugeführt. Das Bodenprodukt B1 der ersten Destillationssäule, das dimerisiertes Olefin oder Olefine enthält, wird der Hydrogenierung zugeführt und das Kopfprodukt wird in einen zweiten Reaktor **32** eingeführt. Der Ausfluss aus dem zweiten Reaktor **32** wird einer zweiten Destillationssäule **36** zugeleitet. Das Bodenprodukt der zweiten Destillationssäule B2, welches dimerisiertes Olefin oder Olefine enthält, wird ebenfalls der Hydrogenierung zugeleitet. Ein Strom R1 wird auf der Seite der zweiten Destillationssäule **36** abgezogen und zurück zur Frischzufuhr zirkuliert. R1 umfasst hauptsächlich inerte Kohlenwasserstoffe und Ether. Das Kopfprodukt der zweiten Destillationssäule **36** wird weiter in einen dritten Reaktor **33** eingeführt, dessen Ausfluss einer dritten Destillationssäule **37** zugeleitet wird. Das Bodenprodukt R2 der dritten Destillationssäule wird zurück zur Frischzufuhr zirkuliert. Das Kopfprodukt der dritten Destillationssäule umfasst hauptsächlich inerte Kohlenwasserstoffe.

[0098] Gemäß einer anderen alternativen Ausführungsform wird die Trennzone in zwei Teile geteilt, von denen der erste die schwereren Komponenten (Ether und Oligomere) von leichten Kohlenwasserstoffen trennt und der letztere Teil Alkohol und C₃-Kohlenwasserstoffe voneinander trennt. Das Verfahren gemäß dieser Ausführungsform wird in [Fig. 5](#) dargestellt. Die Frischzufuhr F1 wird über zwei Reaktoren **51**, **52** einer ersten Destillationssäule **55** zugeleitet. Ein die Ether-enthaltende Fraktion umfassender Strom R2 wird aus der Seite der ersten Destillationssäule **55** abgezogen. R2 wird so zurück zum Verfahren zirkuliert, dass er entweder vor oder zwischen den zwei Reaktoren **51**, **52** zugeführt wird. Das Bodenprodukt B1 der ersten Destillationssäule **55** enthält Olefinoligomere und Ether. Das Kopfprodukt D1 der ersten Destillationssäule **55** wird in die zweite Destillationssäule **56** eingeführt. Ein Alkohol enthaltender Strom R1 wird aus der Seite der zweiten Destillationssäule **56** abgezogen. Das Bodenprodukt B2 der zweiten Destillationssäule **56** umfasst unreaktierte C₄-Kohlenwasserstoffe, und das Kopfprodukt der zweiten Destillationssäule **56** umfasst C₃-Kohlenwasserstoffe.

[0099] Eine Variation der oben beschriebenen Ausführungsform wird in [Fig. 6](#) präsentiert. Bei dem Verfahren wird die Trennung in einer anderen Reihenfolge ausgeführt und daher werden leichtere C₃-Kohlenwasserstoffe zum Kopfprodukt D1 der ersten Destillationssäule **65** fraktioniert und das Bodenprodukt B1 umfasst schwerere Kohlenwasserstoffe. Ein Alkohol umfassender Strom R1 wird aus der Seite der ersten Destillationssäule **65** abgezogen und zurück zur Frischzufuhr F1 zirkuliert. Unreaktierte C₄-Kohlenwasserstoffe werden zum Kopf D2 der zweiten Destillationssäule **66** fraktioniert und als Bodenprodukt B2 werden Olefinoligomere erhalten, welche der Hydrogenierung zugeleitet werden. Auf der Seite der zweiten Destillationssäule wird ein Strom R2 abgezogen, der große Mengen an Ether umfasst. R2 wird zurück zur Dimerisierung zirkuliert, indem er entweder vor oder zwischen die Reaktoren **61**, **62** zugeführt wird.

[0100] Gemäß einer weiteren Variation der oben beschriebenen Ausführungsform umfasst das Verfahren eine zusätzliche Destillationssäule, in der die Mischung von Ethern und Olefinoligomeren fraktioniert. Diese Art eines Verfahrens wird in [Fig. 7](#) präsentiert. Die Figur zeigt, dass das Verfahren nun drei Destillationssäulen umfasst, von denen die dritte **77** die Ether und Olefinoligomere voneinander trennt. Es ist auch ersichtlich, dass das Kopfprodukt der dritten Destillationssäule zurück zur Dimerisierung (Strom R2) zirkuliert werden kann oder dass es rückgewonnen werden kann (Strom D3).

[0101] Gemäß noch einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Sauerstoffanreicherer-Konzentration niedriger, wenn der Olefingehalt der Reaktionszone niedriger ist. Somit wird das Verfahren in zwei Schleifen geteilt und vorteilhafterweise ist, wenn der Sauerstoffanreicherer-Gehalt im Reaktor relativ

hoch ist (wie es am Anfang des Verfahrens der Fall ist), die Verweilzeit im Reaktor vernachlässigbar und wenn die Sauerstoffanreicherer-Konzentration niedriger ist, ist die Verweilzeit im Reaktor länger.

[0102] Die Verweilzeit in jedem Reaktor kann mittels des Pegels der Umwandlung definiert werden, von der gewünscht wird, dass sie in jedem der Reaktoren erreicht wird. Daher werden 5 bis 95 %, vorzugsweise 60 bis 90 %, der Gesamtolefinumwandlung in der ersten Reaktionsstufe erhalten und 95 bis 5 %, vorzugsweise 40 bis 10 % der Olefinumwandlung werden in der zweiten Reaktionszone erhalten. Typischerweise würde LHSV dann 0, 1 bis 20 h⁻¹, vorzugsweise 0, 3 bis 5 h⁻¹ sein.

[0103] Im allgemeinen liegt das Verhältnis des Sauerstoffanreicherers zu Olefin zwischen 0,005 und 0,7, vorzugsweise zwischen 0,005 und 0,15 in der ersten Reaktionsstufe und zwischen 0,001 und 0,7, vorzugsweise zwischen 0,001 und 0,1 in der zweiten Reaktionsstufe. Wenn Isobuten als Olefin dem Verfahren zugeführt wird und Wasser als der Sauerstoffanreicherer dem Verfahren zugeführt wird, ist das Verhältnis von TBA (bei der Reaktion zwischen Wasser und Isobuten gebildet) zu Isobuten in der ersten Reaktionsstufe zwischen 0,01 und 0,5, vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,15, und in der zweiten Reaktionsstufe zwischen 0,001 und 0,5, vorzugsweise zwischen 0,001 und 0,1. In der zweiten Reaktionsstufe ist es vorteilhaft, unter Bedingungen zu arbeiten, bei denen das Verhältnis sich Null annähert.

[0104] Eine Verfahrenskonfiguration gemäß der Ausführungsform ist in [Fig. 8](#) illustriert. Die frische Kohlenwasserstoffzufuhr F1 wird zu einem ersten Reaktor **81** geleitet, von dem der Reaktorausfluss in eine erste Destillationssäule **85** eingeführt wird. Das Bodenprodukt B1 der ersten Destillationssäule umfasst dimerisierte Olefine, die der Hydrogenierung zugeleitet werden können. Ein Strom R1, der Sauerstoffanreicherer und möglicherweise unreaktierte Olefine enthält, wird von Seite der ersten Destillationssäule aus dem oberen Teil der Säule abgezogen. Gemeinsam mit dem Kopfprodukt D1 verlassen auch unreaktierte Olefine die erste Destillationssäule. Das Kopfprodukt D1 der ersten Destillationssäule **85** enthält auch im ersten Reaktor **81** gebildeten oder dem Verfahren getrennt zugeführten Sauerstoffanreicherer. Das Kopfprodukt D1 wird dann einem zweiten Reaktor **82** zugeleitet. Olefine dimerisieren in Anwesenheit des Sauerstoffanreicherers weiter. Eine zweite Destillationssäule **86** wird verwendet, um inerte Kohlenwasserstoffe und Alkohol von dimerisiertem Olefinprodukt und Ether zu trennen, die möglicherweise alle im Ausfluss des zweiten Reaktors vorhanden sind. Somit umfasst das Kopfprodukt D2 der zweiten Destillationssäule **86** vorrangig unreaktierten Sauerstoffanreicherer und inerte Kohlenwasserstoffe, während das Bodenprodukt R2, das dimerisiertes Olefin und Ether enthält, zurück zur ersten Destillationssäule **85** zirkuliert wird, wo das dimerisierte Reaktionsprodukt von Ether getrennt wird.

[0105] Optional wird das Kopfprodukt D2 der zweiten Destillationssäule **86** einer Rückgewinnungseinheit (nicht dargestellt) zugeleitet und der daraus erhaltene Sauerstoffanreicherer kann zur Frischzufuhr oder zu irgendeinem der Reaktoren zurück zirkuliert werden. Die einfachste Form einer Rückgewinnungseinheit ist ein Trenntank, in dem beispielsweise die Wasserphase von der organischen Phase getrennt wird. Andererseits kann die Rückgewinnungseinheit auch eine gesamte Verfahrenseinheit umfassen.

[0106] In dem Fall, wo die Zufuhr sowohl C₄- als auch C₅-Kohlenwasserstoffe umfasst, können die inerten Fraktionen in der zweiten Destillationssäule voneinander getrennt werden, indem ein Seitenstrom aus der Säule entzogen wird, der C₅- und schwerere Kohlenwasserstoffe enthält, während C₄- und leichtere Kohlenwasserstoffe im Kopf der Säule sind, wie zuvor beschrieben. Die oben präsentierte Sauerstoffanreicherer-Trennung kann in einer oder beiden Kohlenwasserstoffströmen ausgeführt werden.

Beispiele

[0107] Es werden sieben Beispiele vorgestellt, um die Erfindung weiter zu illustrieren. Experimentelle Kinetikstudien bilden die Basis für die ersten sechs Beispiele. Unterschiedliche Verfahrenskonfigurationen sind auf Basis der aus den experimentellen Ergebnissen erhaltenen Modelle simuliert worden. Die Rechenergebnisse sind in einer Pilotanlage verifiziert worden.

[0108] Die Kriterien für die Beispiele sind so eingestellt worden, dass die Zufuhr in den ersten vier Beispielen eine Mischung ist, die dem Produkt der Dehydrogenierung entspricht. Die Zufuhr umfasst 45 Gew.-% Isobuten, 50 Gew.-% Isobutan und andere inerte C₄-Kohlenwasserstoffe, 4 Gew.-% C₃- und niedere Kohlenwasserstoffe und 1 Gew.-% C₅- und schwerere Kohlenwasserstoffe.

[0109] Die Gesamtkohlenwasserstoffzufuhr (ohne Methanol) wird auf 100.000 kg/h eingestellt. Eine 95%ige Umwandlung von Isobuten ist ebenfalls als Kriterium eingestellt worden.

[0110] Das siebte Beispiel ist ein experimentelles Beispiel ohne Simulation.

Vergleichsbeispiel 1

[0111] Die Verfahrenskonfiguration gemäß [Fig. 9](#) wurde zum Herstellen von Isooctan aus einer Isobuten enthaltenden Kohlenwasserstoffzufuhr simuliert. Die Verfahrenskonfiguration dieses Beispiels wird zum Simulieren eines im Stand der Technik bekannten Verfahrens verwendet.

[0112] Das molare Verhältnis von Methanol und Isobuten wurde dafür ausgewählt, der in EP-A-0 745 576 gegebene Minimalwert zu sein, nämlich 0,45.

[0113] Somit wird Methanol in das Verfahren mit einer Zufuhrate von 11751 kg/h eingeführt. Da eine hohe Isobutenumwandlung und eine hohe Isooctenausbeute angepeilt werden, ist es notwendig, eine sehr große Menge an Katalysator zu verwenden. Die Massenströme und Gewichtsfraktionen jeder Komponente in der Gesamtzufuhr F1 und in dem Produktstrom B1 werden in Tabelle 1 präsentiert.

Tabelle 1

| | F1 | | B1 | |
|------------------------------------|--------|----------------|---------|----------------|
| Hauptbestandteile | kg/h | Gewichtsanteil | kg/h | Gewichtsanteil |
| Isobuten | 45000 | 0,4033 | 383,9 | 0,0070 |
| Isobutan | 50000 | 0,4481 | 4156,3 | 0,0756 |
| MeOH | 11571 | 0,1037 | 0,3 | 0,0000 |
| MTBE | 0 | 0,0000 | 13640,4 | 0,2480 |
| Dimere | 0 | 0,0000 | 30182,4 | 0,5488 |
| Trimere | 0 | 0,0000 | 3737,7 | 0,0680 |
| Tetramere | 0 | 0,0000 | 347,4 | 0,0063 |
| C ₃ -Kohlenwasserstoffe | 4000 | 0,0359 | 0,2 | 0,0000 |
| C ₅ -Kohlenwasserstoffe | 1000 | 0,0090 | 999,7 | 0,0182 |
| Insgesamt | 111571 | 1 | 55000 | 0,97 |

[0114] Die Ergebnisse zeigen, dass große Mengen an Trimeren und MTBE im Produkt vorliegen. Falls MTBE vollständig zersetzt werden sollte, würde auch ein Hauptteil des Isooctens sich in Triisobuten und schwerere Oligomere umwandeln.

[0115] Somit ist die im Stand der Technik verwendete Technologie nicht zum Herstellen von reinem Isoocten einsetzbar.

Beispiel 2

[0116] Das Verfahren zum Herstellen von Isooctan aus einem Isobuten enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom wurde unter Verwendung der Verfahrenskonfiguration gemäß [Fig. 1](#) simuliert.

[0117] Das Beispiel zeigt, wie die Isooctenausbeute durch Zirkulieren eines MTBE und Methanol und unreaktiertes Isobuten enthaltenden Stroms zurück zum Anfang des Verfahrens gesteigert wird. Gleichzeitig ist der Produktstrom von ordentlicher Qualität und der Hauptteil des Produktstroms ist Isoocten.

[0118] Die Massenströme und Gewichtsteile jeder Komponente in jedem Strom werden in Tabelle 2 präsentiert.

Tabelle 2

| Hauptbestandteile | F1 | | R1 | | B1 | |
|------------------------------------|--------|----------------|----------|----------------|---------|----------------|
| | kg/h | Gewichtsanteil | kg/h | Gewichtsanteil | kg/h | Gewichtsanteil |
| Isobuten | 45000 | 0,4425 | 20469,1 | 0,0292 | 0,1 | 0,0000 |
| Isobutan | 50000 | 0,4916 | 417994,3 | 0,5971 | 1,3 | 0,0000 |
| MeOH | 1700 | 0,0167 | 1593,9 | 0,0023 | 0,0 | 0,0000 |
| MTBE | 0 | 0 | 86973,3 | 0,1242 | 801,3 | 0,0184 |
| Dimere | 0 | 0 | 73,4 | 0,0001 | 38821,8 | 0,8925 |
| Trimere | 0 | 0 | 0,0 | 0,0000 | 3625,3 | 0,0833 |
| Tetramere | 0 | 0 | 0,0 | 0,0000 | 97,6 | 0,0022 |
| C ₃ -Kohlenwasserstoffe | 4000 | 0,0393 | 3873,7 | 0,0055 | 0,0 | 0,0000 |
| C ₅ -Kohlenwasserstoffe | 1000 | 0,0098 | 168845,8 | 0,2412 | 66,3 | 0,0015 |
| Insgesamt | 101700 | 1 | 700000 | 0,9998 | 43500,0 | 0,998 |

Beispiel 3

[0119] Das Verfahren zum Herstellen von Isooctan aus einem, Isobuten enthaltenden, Kohlenwasserstoffstrom wurde unter Verwendung der Verfahrenskonfiguration gemäß [Fig. 4](#) simuliert.

[0120] Bei dieser Ausführungsform werden die Dimere aus dem die Reaktoren relativ nahe am Anfang der Reaktorabfolge passierenden Strom getrennt. Der Hauptteil der Reaktion tritt am Anfang des Reaktorsystems auf und daher ist es möglich, den Hauptteil der Dimere nach einer relativ kurzen Verweilzeit zu entfernen. Auf diese Weise haben die Dimere nicht die Zeit, weiter zu Trimeren und schwereren Komponenten zu reagieren. Der MTBE enthaltende Strom wird von den zwei letzteren Destillationssäulen auch in dieser Ausführungsform zurück zirkuliert.

[0121] Die Massenströme und Gewichtsfraktionen jeder Komponente im Gesamtzufuhrstrom und in den Zirkulationsströmen werden in Tabelle 3 präsentiert.

Tabelle 3

| Hauptbestandteile | F1 | | R1 | | R2 | |
|------------------------------------|--------|----------------|---------|----------------|--------|----------------|
| | kg/h | Gewichtsanteil | kg/h | Gewichtsanteil | kg/h | Gewichtsanteil |
| Isobuten | 45000 | 0,4484 | 6988,9 | 0,0424 | 0,0 | 0,0000 |
| Isobutan | 50000 | 0,4983 | 67402,9 | 0,4085 | 0,0 | 0,0000 |
| MeOH | 350 | 0,0035 | 480,0 | 0,0029 | 0,4 | 0,0001 |
| MTBE | 0 | 0,0000 | 60463,7 | 0,3664 | 2995,9 | 0,7702 |
| Dimere | 0 | 0,0000 | 847,4 | 0,0051 | 764,6 | 0,1966 |
| Trimere | 0 | 0,0000 | 0,0 | 0,0000 | 96,4 | 0,0248 |
| Tetramere | 0 | 0,0000 | 0,0 | 0,0000 | 1,5 | 0,0004 |
| C ₃ -Kohlenwasserstoffe | 4000 | 0,0399 | 942,6 | 0,0057 | 0,0 | 0,0000 |
| C ₅ -Kohlenwasserstoffe | 1000 | 0,0100 | 27848,4 | 0,1688 | 31,0 | 0,0080 |
| Insgesamt | 100350 | 1 | 165000 | 0,9998 | 3889,9 | 1 |

[0122] Die Zusammensetzungen der Produktströme B1 und B2 werden in Tabelle 4 präsentiert.

Tabelle 4

| | B1 | | B2 | |
|-------------------|---------|----------------|---------|----------------|
| Hauptbestandteile | kg/h | Gewichtsanteil | kg/h | Gewichtssnteil |
| Isobuten | 0,7 | 0,0000 | 0,0 | 0,0000 |
| Isobutan | 2,3 | 0,0001 | 0,0 | 0,0000 |
| MeOH | 0,0 | 0,0000 | 0,0 | 0,0000 |
| MTBE | 401,7 | 0,0145 | 2,5 | 0,0002 |
| Dimere | 24804,1 | 0,8922 | 14828,2 | 0,9385 |
| Trimere | 2507,6 | 0,0902 | 911,9 | 0,0577 |

| | | | | |
|------------------------------------|--------|--------|-------|--------|
| Tetramere | 56,2 | 0,0020 | 17,5 | 0,0011 |
| C ₃ -Kohlenwasserstoffe | 0,0 | 0,0000 | 0,0 | 0,0000 |
| C ₅ -Kohlenwasserstoffe | 24,9 | 0,0009 | 0,1 | 0,0000 |
| Insgesamt | 278000 | 0,9999 | 15800 | 0,9975 |

Beispiel 4

[0123] Das Verfahren zum Herstellen von Isooctan aus einem Isobuten enthaltenden Kohlenwasserstrom wurde unter Verwendung einer Verfahrenskonfiguration gemäß [Fig. 8](#) simuliert, mit der Ausnahme, dass Wasser nach der zweiten Destillationssäule aus dem Destillat D2 abgetrennt und als R3 zurück zur Frischwasserzufuhr zirkuliert wurde.

[0124] Bei dieser Ausführungsform wird Wasser als Sauerstoffanreicherer verwendet und damit enthalten die Produktströme überhaupt keinen Ether. Stattdessen umfassen die Reaktionsausflüsse TBA und Wasser, die zu einem der Reaktoren zurück zirkuliert werden.

[0125] Die Massenströme und Gewichtsfraktionen jeder Komponente im Gesamtzufuhrstrom und in den Umwälzströmen werden in Tabelle 5 präsentiert.

Tabelle 5

| | F1 | | F2 | | R1 | | R2 | |
|-----------------------------------|-------|----------------|------|----------------|-------|----------------|------|----------------|
| Hauptbestandteile | kg/h | Gewichtsanteil | kg/h | Gewichtssnteil | kg/h | Gewichtssnteil | kg/h | Gewichtssnteil |
| inerte leichte Kohlenwasserstoffe | 59,79 | 0,5979 | 0,00 | 0 | 17,89 | 0,4501 | 0,00 | 0,0000 |
| inerte schwere Kohlenwasserstoffe | 0,21 | 0,0021 | 0,00 | 0 | 16,47 | 0,4145 | 0,05 | 0,0000 |
| Isobuten | 40,00 | 0,4 | 0,00 | 0 | 2,32 | 0,0583 | 0,00 | 0,0001 |
| Dimere | 0,00 | | 0,00 | 0 | 0,01 | 0,0002 | 4,66 | 0,7702 |

| | | | | | | | | |
|------------------------|--------|------|------|------|-------|--------|------|--------|
| schwerere Oligomere | 0,00 | | 0,00 | 0 | 0,00 | | 0,79 | 0,1966 |
| Wasser | 0,00 | | 0,02 | 1 | 0,12 | 0,0031 | 0,01 | 0,0248 |
| TBA | 0,00 | | 0,00 | 0 | 2,93 | 0,0738 | 0,19 | 1 |
| Insgesamt | 100,00 | 1,00 | 0,02 | 1,00 | 39,74 | 1,00 | 5,70 | |

[0126] Der dritte Zirkulationsstrom umfasst Wasser, und der Massenstrom wird als 0,08 kg/h berechnet. Die Zusammensetzung des Gesamtproduktstroms wird in Tabelle 6 präsentiert.

Tabelle 6

| | B1 | |
|--------------------------------------|-------|----------------|
| Hauptbestandteile | kg/h | Gewichtsanteil |
| inerte leichte Kohlenwasserstoffe | 0,00 | 0,00 |
| inerte schwere Kohlenwasserstoffe | 0,18 | 0,0047 |
| Isobuten | 0,00 | 0,00 |
| Dimere | 34,56 | 0,8958 |
| schwerere Oligomere | 3,84 | 0,0995 |
| Wasser | 0,00 | 0,00 |
| TBA | 0,00 | 0,00 |
| Insgesamt | 38,58 | 1,00 |

Beispiel 5

[0127] Das Verhalten von Methanol und MTBE beim Behindern der Nebenreaktionen wurde durch Durchführen von zwei Experimenten mit ähnlichen experimentellen Einstellungen untersucht. Eine Mischung von Isobuten (45%) und Isobutan (55%) wurde als Einsatzmaterial verwendet.

[0128] Wenn Methanol in einem Verhältnis von 0,1 mol Methanol pro mol Isobuten der Ausgangsmaterialmischung zugegeben wurde, wurde eine Produktmischung mit u.a. 26,3% Isoocten und 10,8 % am Ende des Experiments erhalten.

[0129] Wenn der Ausgangsmaterialmischung anstelle von Methanol MTBE in einem ähnlichen Verhältnis zugegeben wurde, enthielt die Mischung am Ende des Experiments ungefähr 28,8 % Isoocten und 11,2 % Triisobuten. Aufgrund der relativ niedrigen Konzentration der Sauerstoff-enthaltenden Verbindung im Einsatzmaterial kann die Produktzusammensetzung nicht als gut angesehen werden. Nichtsdestoweniger zeigt das Experiment, dass nicht nur Alkohol, sondern auch andere Sauerstoffanreicherer die Oligomerisierung von Isoocten behindern, teils sogar besser als Alkohol.

Beispiel 6

[0130] Das Verfahren zum Dimerisieren von Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial, das hauptsächlich C₅-Kohlenwasserstoffe enthält, wurde unter Verwendung einer Verfahrenskonfiguration gemäß [Fig. 1](#) simuliert. Zusätzlich waren inerte C₆-Kohlenwasserstoffe und kleine Mengen von C₄-Olefinen in der Zufuhr vorhanden.

[0131] Das Beispiel demonstriert, wie olefines Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial dimerisiert wird und aus der nachfolgenden Destillationssäule ein Umwälzstrom aus der Seite der Säule abgezogen wird. Das dimerisierte Reaktionsprodukt wird als das Bodenprodukt der Säule wiedergewonnen. Da C₅-Olefine den Hauptteil des Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials bilden, ist sowohl in der Reaktionszone als auch im Umwälzstrom R1 nur eine kleine Menge an Sauerstoffanreicherer vorhanden.

[0132] Die Menge des Umwälzstroms R1 ist ziemlich groß, was im Hinblick auf die Temperaturregelung des Reaktors vorteilhaft ist.

[0133] Die Massenströme jeder Komponenten in jedem Strom werden in Tabelle 7 präsentiert.

Tabelle 7

| | F1 | R1 | D1 | B1 |
|------------------------------------|--------|-------|-------|-------|
| Hauptbestandteile | kg/h | kg/h | kg/h | kg/h |
| C ₆ -Kohlenwasserstoffe | 2121 | 26499 | 6 | 2114 |
| C ₅ -Olefine | 63622 | 15087 | 63622 | 0 |
| C ₄ -Olefine | 6853 | 303 | 6853 | 0 |
| Isoamylene | 27259 | 1379 | 1483 | 0 |
| Oligomere | 0 | 0 | 0 | 25759 |
| H ₂ O | 146 | 2 | 141 | 0 |
| TAA | 0 | 408 | 21 | 0 |
| Insgesamt | 100000 | 43678 | 72126 | 27874 |

[0134] Der Ausdruck Oligomere umfasst das Reaktionsprodukt, von dem Dimere über 90 % bilden.

[0135] Die Behandlung des Destillats D1 aus der Destillationssäule wird nicht dargestellt. Typischerweise werden Sauerstoffanreicherer, d.h. Wasser und Alkohol, aus dem Destillat D1 abgetrennt und zur Zufuhr des Reaktors zurück umgewälzt werden.

Beispiel 7

[0136] Die Reaktion einer C₄- und C₅-Olefin enthaltenden, Zufuhr wurde in einem Röhrenreaktor bei ungefähr 85°C mit einer VHSV von ungefähr 1 h⁻¹ ausgeführt. Die Analyse des Reaktorausflusses wie auch eine detaillierte Beschreibung der Zufuhr wird in Tabelle 8 präsentiert.

Tabelle 8

| | Zufuhr, g | leichtes Produkt, g | Oligomere, g |
|---|-----------|---------------------|--------------|
| Isobuten | 6,694 | 1,959 | 0 |
| lineare Butene | 19,475 | 14,498 | 0 |
| andere C ₄ -Komponenten | 35,573 | 35,322 | 0 |
| Isoamylene | 8,716 | 3,091 | 0 |
| andere C ₅ -Komponenten | 28,707 | 28,190 | 0 |
| TBA | 0,834 | 0,019 | 0 |
| C ₄ -Dimere | 0 | 0 | 4,820 |
| C ₄ /C ₅ -Co-Dimere | 0 | 0 | 7,540 |
| C ₅ -Dimere | 0 | 0 | 2,320 |
| schwerere Oligomere | 0 | 0 | 2,240 |
| Insgesamt | 100,000 | 83,080 | 16,920 |

[0137] Tabelle 8 zeigt, dass der Hauptteil der gebildeten Oligomere C₄/C₅-Co-Dimere sind, d.h. C₉-Olefine, wie etwa Tetramethylpenten und Trimethylhexen. Hydrogenierte verzweigte C₉-Olefine haben einen sehr nützlichen Einfluss auf die Oktanzahl von Treibstoffen.

[0138] Die Zusammensetzung der Dimerfraktion des Produkts ist wie folgt:

25,6 Gew.-% Trimethylpentene, 22,3 Gew.-% Tetramethylpentene und Trimethylhexene, 5,4 Gew.-% Tetramethylhexene und 3,9 Gew.-% Trimethylheptene. Der Rest (42,4 Gew.-%) des Dimerprodukts umfasst andere, weniger verzweigte Dimere.

[0139] Mit einer Verfahrenskonfiguration gemäß der vorliegenden Erfindung könnte die Produktzusammensetzung optimiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Dimerisieren eines olefinen Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials, umfassend
 - Zuführen von frischem olefinen Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial (F1) zu einer Reaktionszone eines Systems, das zumindest eine Reaktionszone und zumindest eine Destillationszone enthält, wobei die zumindest eine Reaktionszone zumindest einen Reaktor (1; 11; 21-23; 31-33; 41-43; 51-52; 62; 71; 72; 81; 82) umfasst und die Destillationszone zumindest eine Destillationssäule (5; 15; 25; 35-37; 55; 65; 75-77; 85; 86) umfasst,
 - Kontaktieren des olefinen Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials mit einem sauren Ionentauscherharz in Anwesenheit eines Sauerstoffanreicherers unter Bedingungen, bei denen zumindest ein Teil der Olefine dimerisiert,
 - Ableiten des Ausflusses aus der Reaktionszone zu der Destillationszone, wo das dimerisierte Reaktionsprodukt von dem Ausfluss getrennt wird,
 - Entnehmen zumindest eines, Sauerstoffanreicherer enthaltenden Stroms (R1) von der Seite zumindest einer Destillationssäule (5; 15; 25; 36; 56; 65; 76; 85) und Umwälzen des Stroms von der Destillationszone zurück zur Dimerisierung, und
 - Rückgewinnen der Reaktionsmischung (B1) und optional Hydrogenieren der Reaktionsmischung, um ein parafinisches Reaktionsprodukt zu bilden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei zumindest ein Nebenstrom aus der Destillationssäule von einer höheren Platte als der Zuführplatte abgezogen wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die im olefinen Einsatzmaterial enthaltenen Olefine ausgewählt sind aus der Gruppe linearer und verzweigter C₅-Olefine, wie etwa lineares Penten, 2-Methyl-1-Buten, 2-Methyl-2-Buten, 3-Methyl-1-Buten, 2-Ethyl-1-Buten, und deren Mischungen.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die im olefinen Einsatzmaterial enthaltenen Olefine ausgewählt sind aus der Gruppe Isobuten, 1-Buten, 2-Buten, linearer und verzweigter C₅-Olefine, wie etwa lineares Penten, 2-Methyl-1-Buten, 2-Methyl-2-Buten, 3-Methyl-1-Buten, 2-Ethyl-1-Buten, und deren Mischungen.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Temperatur während der Reaktion erhöht wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Reaktionszone im wesentlichen kein frischer Sauerstoffanreicherer zugeführt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Reaktionszone frischer Sauerstoffanreicherer zugeführt wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Sauerstoffanreicherer Wasser ist.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei das Wasser mit den in der Zufuhr vorhandenen Olefinen unter Bildung von Alkohol reagiert.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei der Sauerstoffanreicherer der bei der Reaktion zwischen dem Olefin und Wasser gebildete Alkohol ist.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Sauerstoffanreicherer Alkohol mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen ist.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei der Alkohol mit dem Olefin unter Bildung eines Reaktionsprodukts reagiert.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei eine Mischung dimerisierten Olefins und Ethers als das Bodenprodukt (B1) der Destillationszone wiedergewonnen wird, wobei die Mischung 20-95 Gew.-% dimerisierten Olefins enthält, berechnet aus dem Gesamtgewicht der Olefinreaktionsprodukte.

14. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Olefin(e) in zwei Reaktionsstufen (**81**, **82**) dimerisiert werden, bei denen in der ersten Stufe (**81**) das Verhältnis des Sauerstoffanreicherers zu Olefin höher ist und die Verbleibzeit im Reaktor gering ist und in der zweiten Stufe (**82**) das Verhältnis des Sauerstoffanreicherers zu Olefin im Reaktor niedrig ist und die Verbleibzeit länger ist.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, wobei das Verhältnis von Sauerstoffanreicherer zu Olefin in der ersten Stufe 0,01 – 0,7 und in der zweiten Stufe 0,001 – 0,5 ist.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, wobei das Verhältnis von Sauerstoffanreicherer zu Olefin in der ersten Stufe 0,01 – 0,15 und in der zweiten Stufe 0,001 – 0,1 ist.

17. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei die Temperatur im zweiten Reaktor höher ist als die Temperatur im ersten Reaktor.

18. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei unreaktierte Kohlenwasserstoffe als das Kopfprodukt (D1) der Destillationszone (**15**) wiedergewonnen werden, und dann einer Alkohol-Rückgewinnung (**18**) zugeleitet werden, um Alkohol und Kohlenwasserstoffe rückzugewinnen, woraufhin der Alkohol zur Dimerisierungsreaktion umgewälzt (R2) wird.

19. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei Iso-Octan aus einem Isobuten enthaltenden Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial hergestellt wird, durch

- Kontaktieren des Kohlenwasserstoffs mit einem Ionentauscherharz in Anwesenheit eines Sauerstoffanreicherers unter Bedingungen, bei denen zumindest ein Teil des Isobutens zu Iso-Octen dimerisiert,
- Ableiten des Ausflusses aus der Reaktionszone zu der Destillationszone, wo das Iso-Octen von dem Ausfluss getrennt wird,
- Entnehmen zumindest eines, Sauerstoffanreicherer enthaltenden Stroms (R1) von der Seite zumindest einer Destillationssäule (**5**; **15**; **25**; **36**; **56**; **65**; **76**; **85**) und Umwälzen des Stroms von der Destillationszone zurück zur Dimerisierung, und
- Rückgewinnen der Iso-Octens (B1) und optional Weiter-Hydrogenieren zu Iso-Octan.

20. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei zumindest 80 % des gebildeten Isobuten-Oligomers Isobuten-Dimere sind.

21. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei zumindest zwei Ströme von der Seite zumindest einer Säule entnommen werden.

22. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei der Strom aus der Destillationssäule von einer höheren Platte als der Zuführplatte abgezogen wird.

23. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei die Temperatur während der Reaktion erhöht wird.

24. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei der Reaktionszone frischer Sauerstoffanreicherer zugeführt wird.

25. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei der Sauerstoffanreicherer Wasser ist.

26. Verfahren gemäß Anspruch 25, wobei das Wasser mit den in der Zufuhr vorhandenen Olefinen unter Bildung von Alkohol reagiert.

27. Verfahren gemäß Anspruch 26, wobei der Sauerstoffanreicherer der bei der Reaktion zwischen dem Olefin und Wasser gebildete Alkohol ist.

28. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei der Sauerstoffanreicherer Alkohol mit weniger als fünf Kohlenstoffatomen ist.

29. Verfahren gemäß Anspruch 28, wobei der Alkohol mit dem Olefin unter Bildung eines Reaktionsprodukts reagiert.

30. Verfahren gemäß Anspruch 29, wobei eine Mischung dimerisierten Olefins und Ethers als die Bodenprodukte (B1) der Destillationszone (**55**) wiedergewonnen wird, wobei die Mischung 20-95 Gew.-% dimerisier-

ten Olefins enthält, berechnet aus dem Gesamtgewicht der Olefinreaktionsprodukte.

31. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei die Olefin(e) in zwei Reaktionsstufen (**81**, **82**) dimerisiert werden, bei denen in der ersten Stufe (**81**) das Verhältnis des Sauerstoffanreicherers zu Olefin höher ist und die Verbleibzeit im Reaktor gering ist und in der zweiten Stufe (**82**) das Verhältnis des Sauerstoffanreicherers zu Olefin im Reaktor niedrig ist und die Verbleibzeit länger ist.

32. Verfahren gemäß Anspruch 31, wobei das Verhältnis von Sauerstoffanreicherer zu Olefin in der ersten Stufe 0,005 – 0,7 und in der zweiten Stufe 0,001 – 0,5 ist.

33. Verfahren gemäß Anspruch 32, wobei das Verhältnis von Sauerstoffanreicherer zu Olefin in der ersten Stufe 0,005 – 0,15 und in der zweiten Stufe 0,001 – 0,1 ist.

34. Verfahren gemäß Anspruch 33, wobei die Temperatur im zweiten Reaktor höher ist als die Temperatur im ersten Reaktor.

35. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei unreaktierte Kohlenwasserstoffe als das Kopfprodukt (D1) der Destillationszone (**15**) wiedergewonnen werden, und dann einer Alkohol-Rückgewinnung (**18**) zugeleitet werden, um Alkohol und Kohlenwasserstoffe rückzugewinnen, woraufhin der Alkohol zur Dimerisierungsreaktion umgewälzt (R2) wird.

36. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei eine olefinen Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial dimerisiert wird durch

- Zuführen von frischem olefinen Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial (F1) zu einer Reaktionszone eines Systems, das zumindest eine Reaktionszone und zumindest eine Destillationszone enthält, wobei die zumindest eine Reaktionszone zumindest einen Reaktor (**21**, **22**) umfasst und die Destillationszone zumindest eine Destillationssäule (**25**) umfasst,
- Kontaktieren des olefinen Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials mit einem Ionentauscherharz in Anwesenheit eines Sauerstoffanreicherers unter Bedingungen, bei denen zumindest ein Teil der Olefine dimerisiert,
- Ableiten des Ausflusses aus der Reaktionszone (**21**) zu der Destillationszone (**25**), wo das dimerisierte Reaktionsprodukt von dem Ausfluss getrennt wird,
- Entnehmen zumindest eines, Sauerstoffanreicherer enthaltenden Stroms (R2A) von der Seite zumindest einer Destillationssäule (**25**) und Umwälzen des Stroms von der Destillationszone zur Dimerisierung (**22**)
- Umwälzen des Kopfprodukts (R1) der Destillationssäule zurück zur Dimerisierung (**21**), und
- Rückgewinnen der Reaktionsmischung (B1) und optional Hydrogenieren der Reaktionsmischung, um ein parafinisches Reaktionsprodukt zu bilden.

37. Verfahren gemäß Anspruch 36, wobei der Strom aus der Destillationssäule von einer höheren Platte als der Zuführplatte abgezogen wird.

38. Verfahren gemäß Anspruch 36, wobei die im olefinen Einsatzmaterial enthaltenen Olefine ausgewählt sind aus der Gruppe 1-Buten, 2-Buten, Isobuten und deren Mischungen.

39. Verfahren gemäß Anspruch 36, wobei die im olefinen Einsatzmaterial enthaltenen Olefine ausgewählt sind aus der Gruppe linearer und verzweigter C₅-Olefine, wie etwa lineares Penten, 2-Methyl-1-Buten, 2-Methyl-2-Buten, 3-Methyl-1-Buten, 2-Ethyl-1-Buten, und deren Mischungen.

40. Verfahren gemäß Anspruch 36, wobei die im olefinen Einsatzmaterial enthaltenen Olefine ausgewählt sind aus der Gruppe Isobuten, 1-Buten, 2-Buten, linearer und verzweigter C₅-Olefine, wie etwa lineares Penten, 2-Methyl-1-Buten, 2-Methyl-2-Buten, 3-Methyl-1-Buten, 2-Ethyl-1-Buten, und deren Mischungen.

41. Verfahren gemäß Anspruch 36, wobei die Temperatur während der Reaktion erhöht wird.

42. Verfahren gemäß Anspruch 36, wobei der Reaktionszone im wesentlichen kein frischer Sauerstoffanreicherer zugeführt wird.

43. Verfahren gemäß Anspruch 36, wobei der Reaktionszone frischer Sauerstoffanreicherer zugeführt wird.

44. Verfahren gemäß Anspruch 36, wobei der Sauerstoffanreicherer Wasser ist.

45. Verfahren gemäß Anspruch 44, wobei das Wasser mit den in der Zufuhr vorhandenen Olefinen unter Bildung von Alkohol reagiert.

46. Verfahren gemäß Anspruch 45, wobei der Sauerstoffanreicherer der bei der Reaktion zwischen dem Olefin und Wasser gebildete Alkohol ist.

47. Verfahren gemäß Anspruch 36, wobei der Sauerstoffanreicherer Alkohol mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen ist.

48. Verfahren gemäß Anspruch 47, wobei der Alkohol mit dem Olefin unter Bildung eines Reaktionsprodukts reagiert.

49. Verfahren gemäß Anspruch 48, wobei eine Mischung dimerisierten Olefins und Ethers als das Bodenprodukt (B1) der Destillationszone wiedergewonnen wird und zumindest im wesentlichen der gesamte Ether aus der Dimerisierung zwischen einem Seitenreaktor und der Destillationssäule umgewälzt wird.

50. Verfahren gemäß Anspruch 36, wobei unreaktierte Kohlenwasserstoffe als das Kopfprodukt der Destillationszone wiedergewonnen werden, und dann einer Alkohol-Rückgewinnung zugeleitet werden, um Alkohol und Kohlenwasserstoffe rückzugewinnen, woraufhin der Alkohol zur Dimerisierungsreaktion umgewälzt wird.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

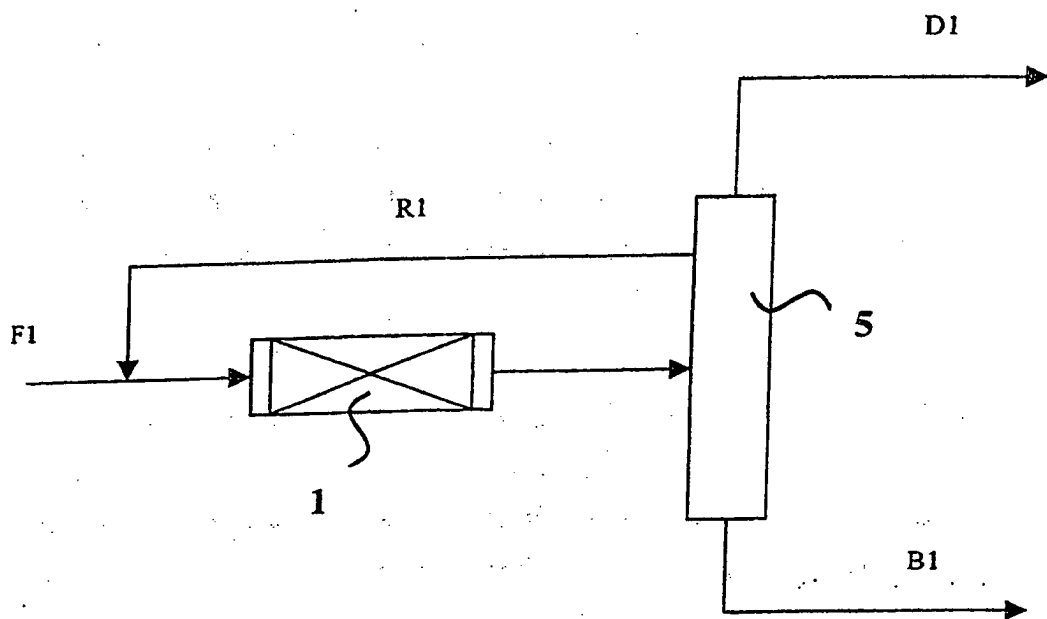


Fig. 1

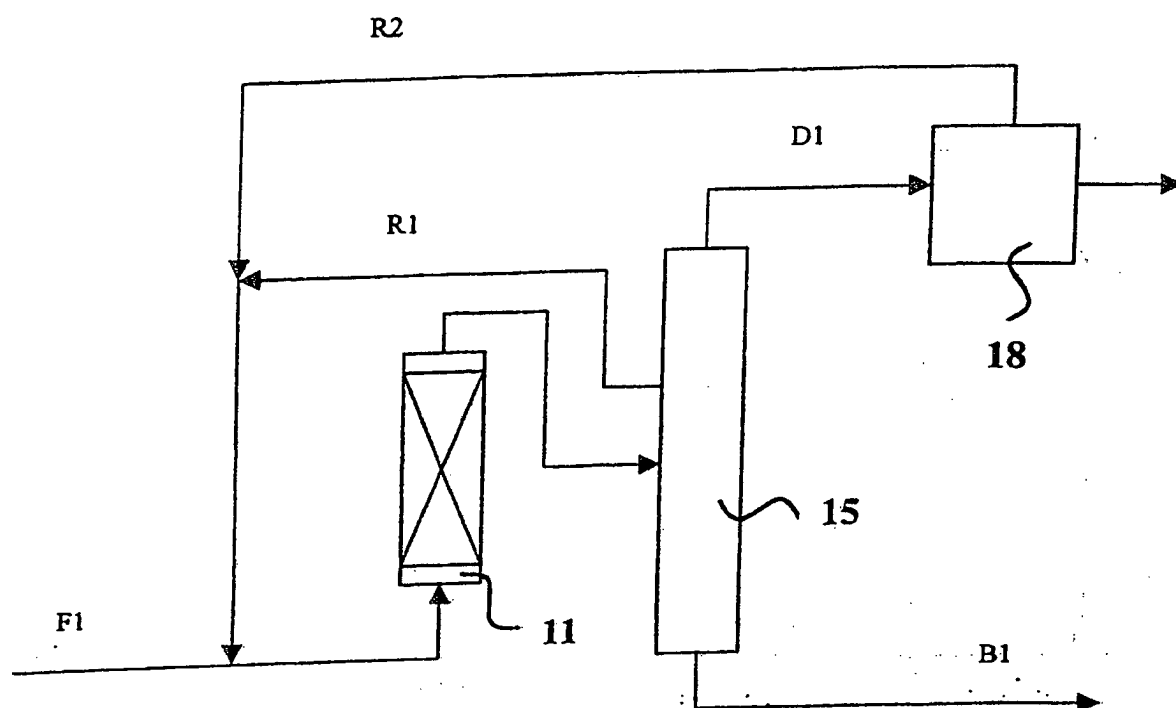


Fig. 2

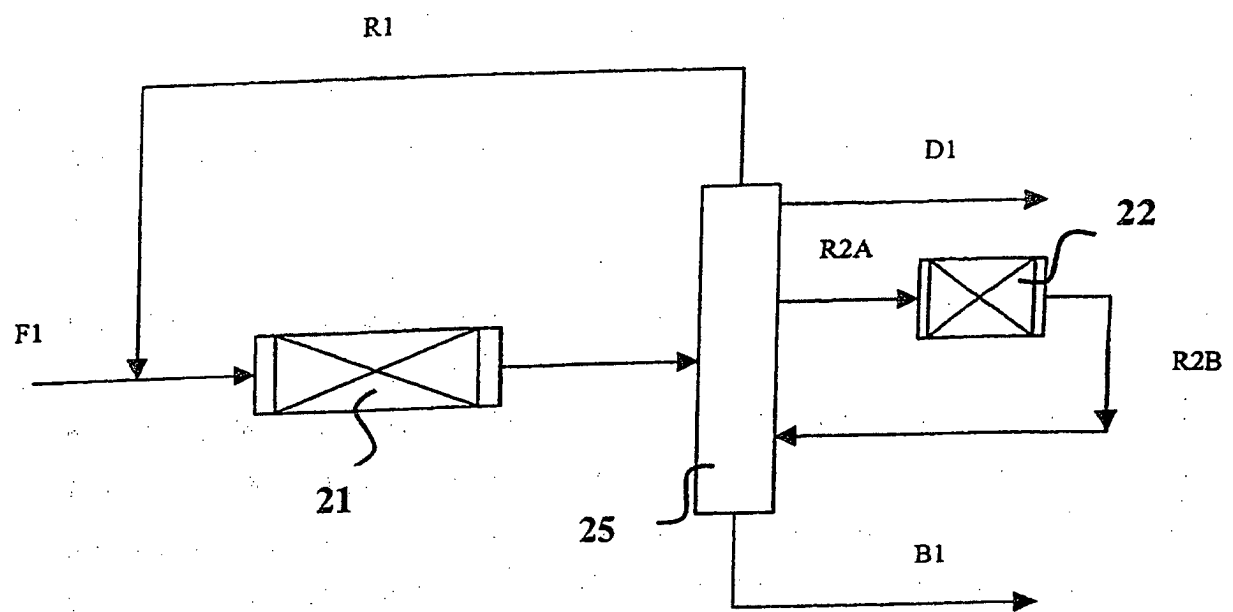


Fig. 3

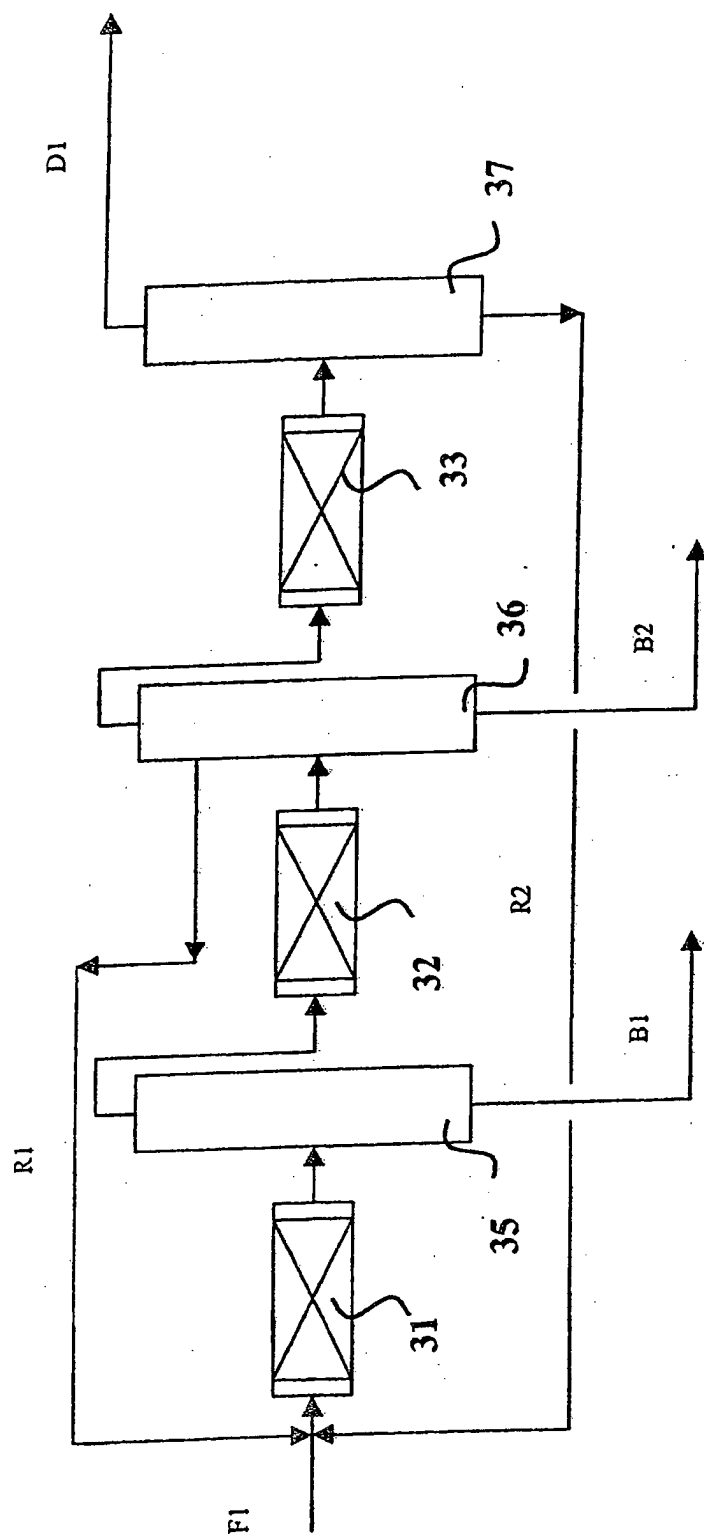


Fig. 4

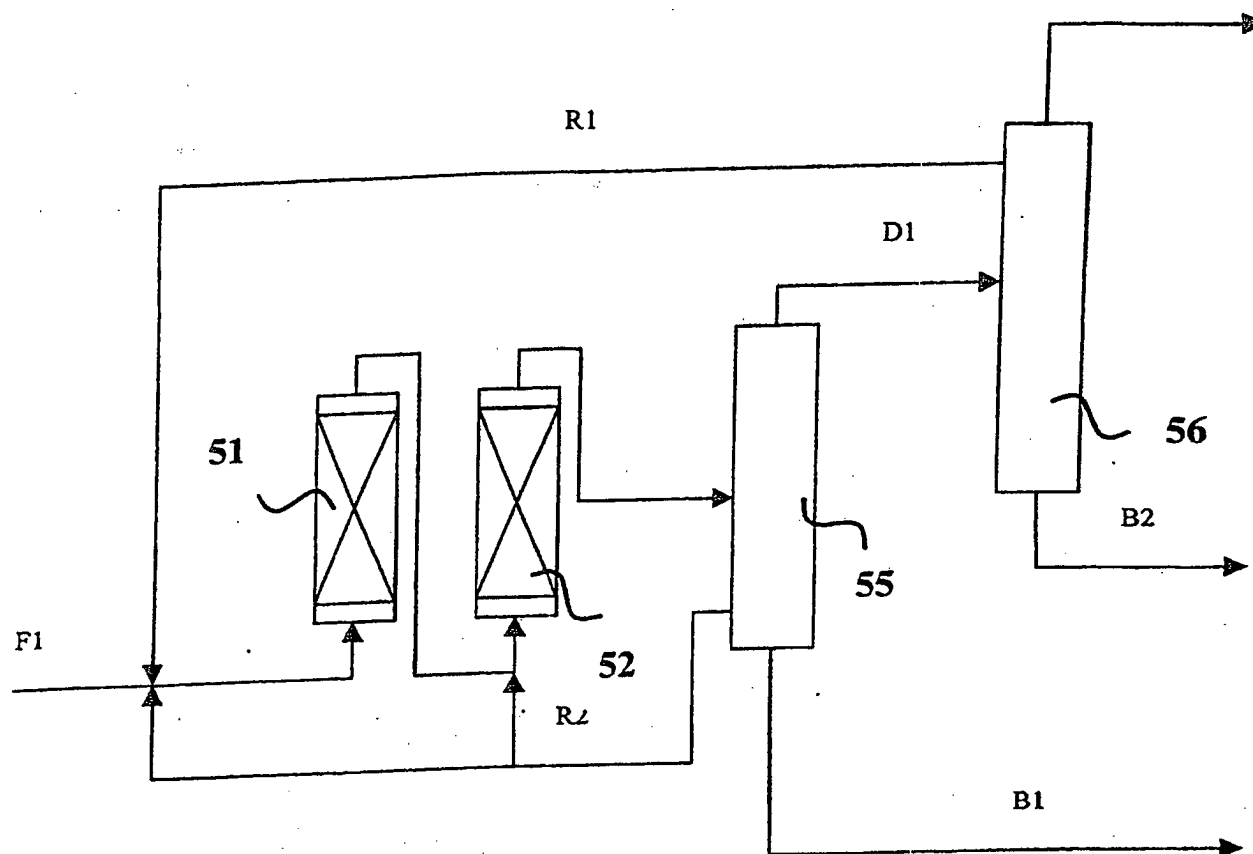


Fig. 5

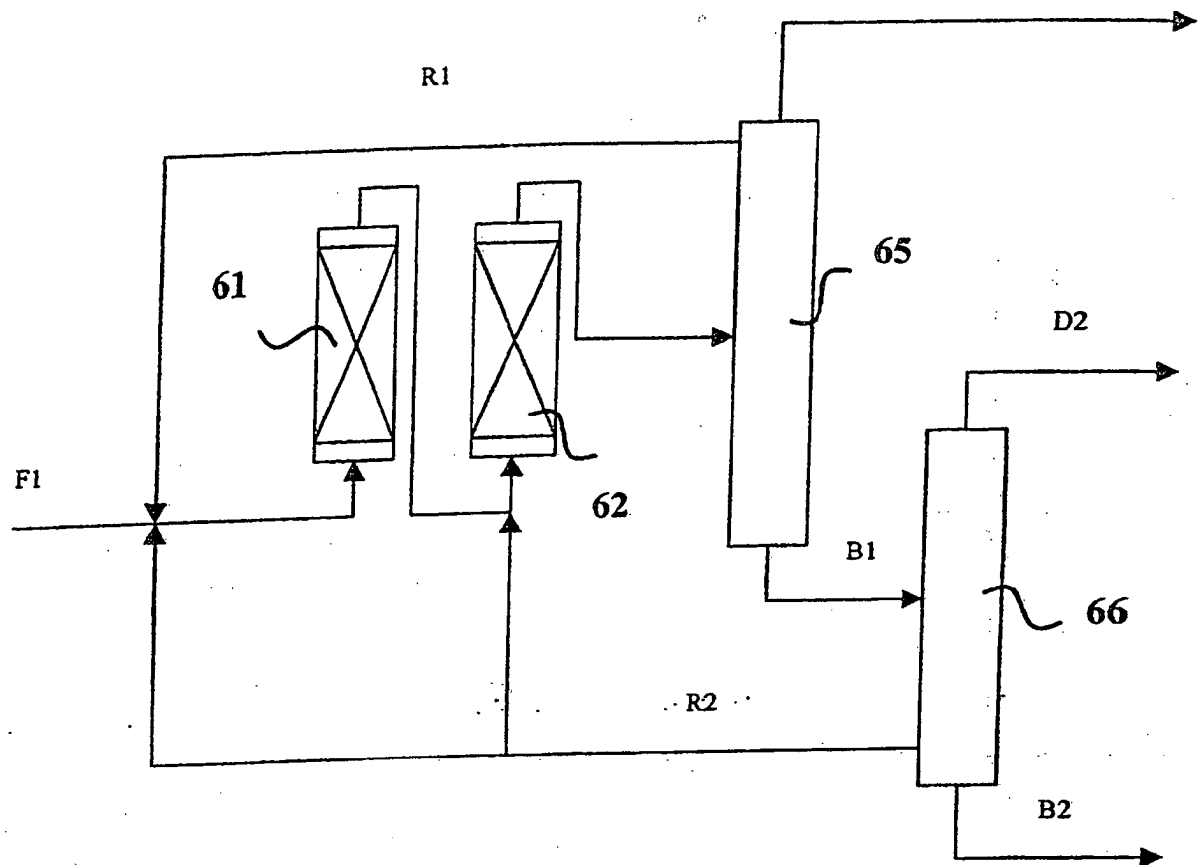


Fig. 6

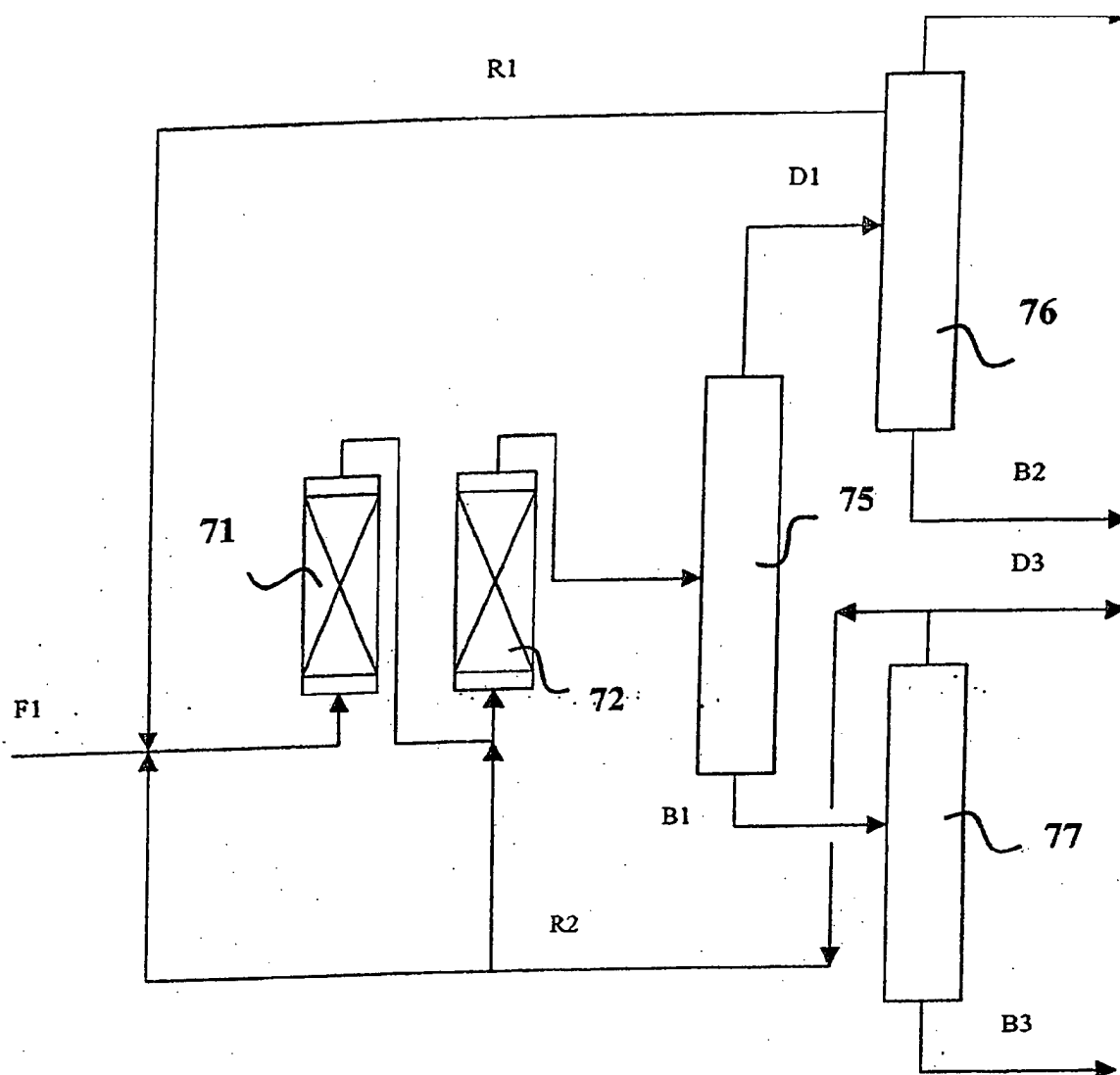


Fig. 7

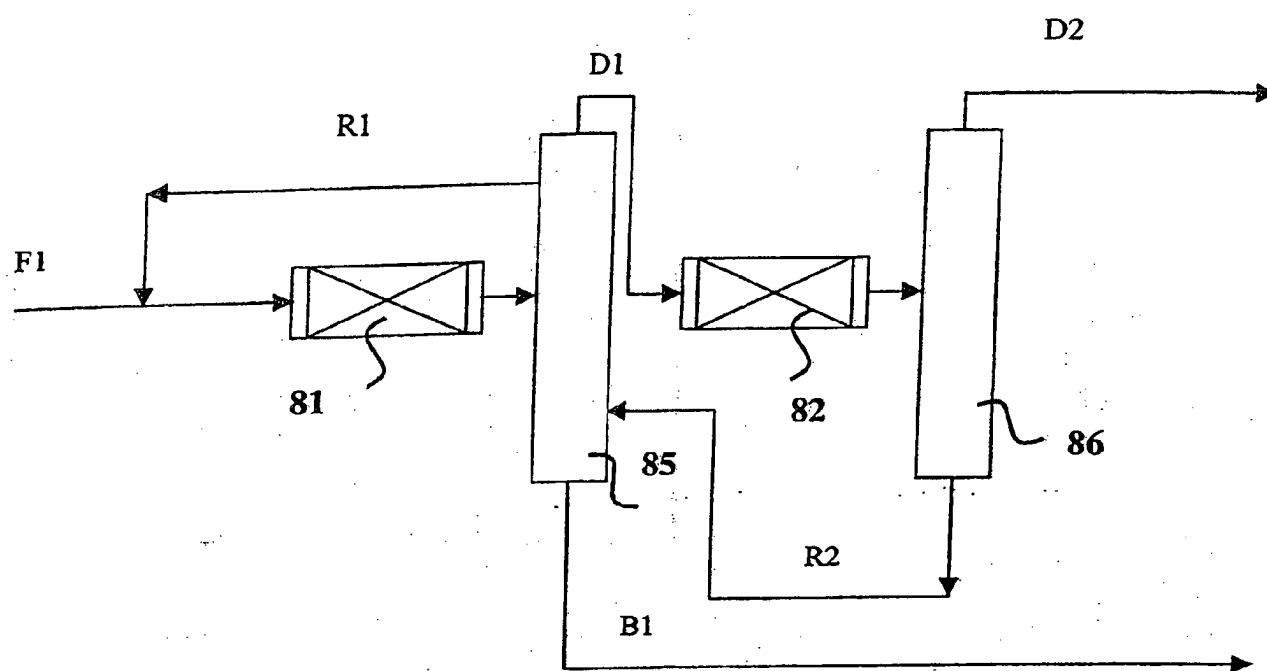


Fig. 8

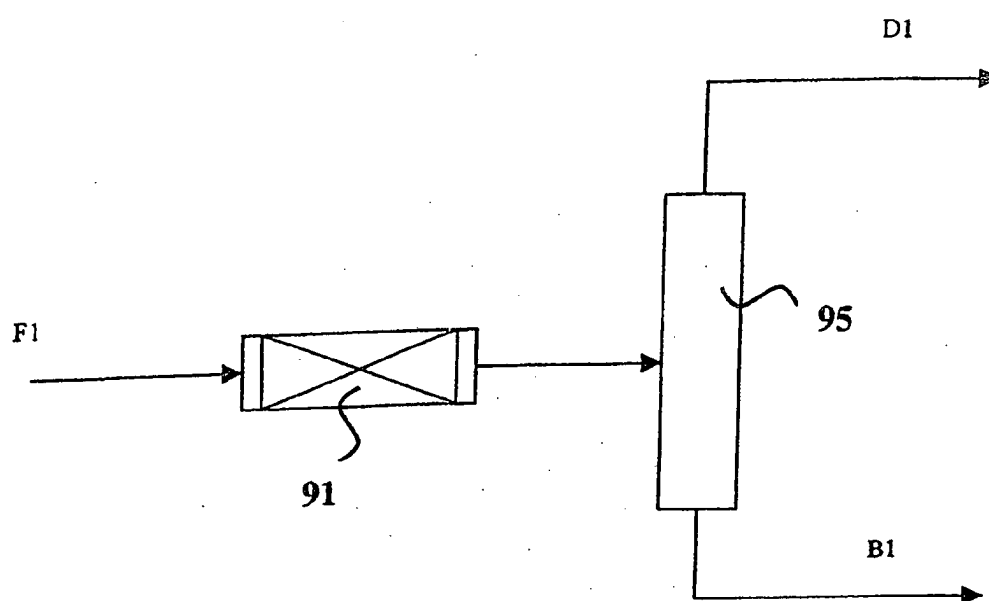


Fig. 9